



Fabrication de carburant synthétique par valorisation du CO₂ et de la chaleur nucléaire

Phuangphet Vibhatavata

► To cite this version:

Phuangphet Vibhatavata. Fabrication de carburant synthétique par valorisation du CO₂ et de la chaleur nucléaire. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10208 . tel-01127523

HAL Id: tel-01127523

<https://theses.hal.science/tel-01127523>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 208-2012

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON, ED 206

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité : Procédé

soutenue publiquement le 25 octobre 2012

par

Phuangphet VIBHATAVATA

**FABRICATION DE CARBURANT SYNTHETIQUE PAR VALORISATION
DU CO₂ ET DE LA CHALEUR NUCLEAIRE**

Directeur de thèse : Prof. Daniel BIANCHI

Devant le jury composé de :

M. Stéphane SARRADE	Chef de département DPC, CEA Saclay	Président
M. Daniel BIANCHI	Professeur, Université Claude Bernard, Lyon I	Directeur de thèse
M. Michel SARDIN	Professeur, ENSIC, INPL Nancy	Rapporteur
M. Pascal GRANGER	Professeur, Université Lille I	Rapporteur
M. Pierre MILLET	Professeur, Université Paris-Sud	Examineur
M. Pascal DEL-GALLO	Dr-Ingénieur, Air-Liquide	Examineur
M. Jean-Marc BORGARD	Ingénieur-chercheur, CEA Saclay	Invité

Cette thèse est financée dans le cadre du programme AREVA Grant

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier M. Jean-Marc Bergard et M. Michel Tabarant pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour leur disponibilité, leur aide précieuse de tous les jours et leurs conseils au cours de ces années. Je remercie également le Prof. Daniel Bianchi pour son aide et ses conseils. Merci enfin à M. Jean-Louis Fleche et Mme. Nadège Caron pour m'avoir ouvert les portes des équipes LM2T et LISL.

Je tiens à remercier Areva pour sa générosité d'avoir financé ce travail dans le cadre du programme Areva Grant. Merci à M. Michel Lecomte et Mme. Natalie Collignon pour m'avoir donné cette opportunité.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Je remercie M. Hicham Maskrot pour son aide sur la mesure de la surface spécifique. Merci à M. Michel Schegel et Mme. Cecile Blanc, qui m'ont énormément aidé pendant ces années. Merci à Mme. Christine Mansilla et M. Alain Le Duigou pour ses conseils précieux. Merci à Alex, Martine, Mylène et Pascale pour ses aides et ses gentilleses.

Un grand merci à Flavien, un ami spécial, qui m'aura soutenu dès le début et m'aura énormément aidé dans les périodes difficiles.

Mes dernières pensées iront vers ma famille. Merci à Poi et Poppy, ma petite sœur et mon frère, qui m'auront toujours montrés leur soutien de la façon très unique. Un merci infini à mes parents, qui m'auront toujours soutenu et encouragée tout au long de mes études.

RESUME en français

Ce travail s'inscrit dans le contexte d'un fort accroissement des émissions de gaz à effet de serre au niveau mondial. Une idée est de réutiliser ce CO₂ comme matrice de stockage énergétique pour fabriquer un carburant de synthèse en le combinant avec de l'hydrogène produit à partir de décomposition de l'eau par apport d'énergie nucléaire ou renouvelable, évitant ainsi le recours au pétrole ou au charbon. Cette idée prend tout son sens dans le contexte spécifique français où l'électricité, majoritairement produite par énergie nucléaire et renouvelable a une faible empreinte carbone. Dans ce cadre nous nous proposons d'hydrogéner le CO₂ en gaz de synthèse par la réaction Reverse Water-Gas-Shift (RWGS), lequel gaz de synthèse est alors transformé en carburant. Ce projet de recherche est composé de deux parties principales :

La première partie se focalise sur le développement d'un catalyseur sélectif et stable pour la réaction de RWGS à température modérée (723-773 K). A cet égard nous avons procédé à une modélisation conjointe de la micro-cinétique de la réaction de RWGS et des principales réactions parasites pour déterminer un composé multi-métallique innovant ; celui-ci a pu être confronté avec succès aux catalyseurs industriels utilisés, dans les conditions optimales de la réaction de RWGS. Dans une deuxième partie, nous avons effectué un remontage thermodynamique de l'ensemble d'une conversion du CO₂ issu de fumées industrielles en carburant de synthèse (dimethyl ether, DME) sur un cas concret à grande échelle en France. La simulation du procédé CO₂ to DME montre une efficacité énergétique du procédé de 52% et une réduction des émissions du CO₂ de la cimenterie de 88%.

TITRE en anglais

The production of synthetic fuel by CO₂ valorization using nuclear energy

RESUME en anglais

This work is in the context of large-scale efforts to enhance greenhouse gas emissions mitigation. A potential way to recycle CO₂ as a carbon feedstock to produce a synthetic fuel by the conversion of CO₂ and hydrogen, produced from water electrolysis using nuclear or renewable energy. This process may be sustainable in some specific context like in French context; French electricity is mainly generated by nuclear and renewable energies that have low carbon footprints. In this work, a synthetic fuel is produced by CO₂ hydrogenation into synthesis gas via the Reverse Water-Gas Shift (RWGS) reaction, then synthesis gas is converted into a synthetic fuel. This research project consists of two main parts:

The first part focuses on the development of a selective and stable catalyst for the RWGS reaction at moderate temperature (723-773 K). We have applied the micro-kinetic approach of the RWGS reaction and its side reactions in order to determine a multi-metallic catalyst, which has shown to perform better selectivity and stability than a conventional, commercial catalyst under the optimal operating conditions of the RWGS reaction. In the second part, we conducted the simulations of a large-scale dimethyl ether (DME) production process by the conversion of CO₂ from industrial flue gases in the French context. The simulation of the CO₂ to DME process showed the process energy efficiency of 52% and the emissions reduction potential of 88% of total CO₂ emissions.

DISCIPLINE

Procédé

MOTS-CLES

Catalyseur hétérogène, Carburant de synthèse, Valorisation du CO₂, Gaz à l'eau inverse, Hydrogénation du CO₂

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire de Modélisation en Thermochimie et Thermodynamique (LM2T),
Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Gif-sur-Yvette cedex
91191, France

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 : Introduction.....	16
1.1 Contexte de l'étude	17
1.2 Choix d'un chemin d'hydrogénation du CO ₂ comme vecteur énergétique pour le transport.....	20
1.3 Cadre du projet et objectifs.....	22
Références bibliographiques	26
CHAPITRE 2 : Etat de l'art sur la catalyse de la réaction de RWGS	29
2.1 Introduction	30
2.2 Thermodynamique.....	30
2.3 Catalyseurs industriels WGS/RWGS	32
2.3.1 Catalyseur LTS à base de cuivre.....	33
2.4 Principaux résultats bibliographiques sur la stabilité des catalyseurs RWGS.....	35
2.4.1 Catalyseur à base de fer.....	36
2.4.2 Catalyseur à base de cuivre	36
2.4.3 Catalyseur Pt/CeO ₂	37
2.4.4 Autres Catalyseurs	37
2.5 Mécanisme de la réaction WGS/RWGS.....	38
Références bibliographiques	40
CHAPITRE 3 : Analyse micro-cinétique de la réaction de RWGS.....	42
3.1 Introduction à la modélisation micro-cinétique	43
3.1.1 Méthodologie retenue.....	44
3.2 Cycle catalytique hétérogène et adsorption	44
3.3 Energie de chimisorption.....	47
3.3.1 Facteurs en énergie de chimisorption.....	47
3.3.2 Chimisorption de CO	48
3.4 Approches théoriques pour estimer la vitesse des réactions superficielles	50
3.4.1 Théorie de l'état de transition.....	50
3.4.2 Fonction de partition.....	51
3.4.3 Méthode UBI-QEP pour estimer des énergies d'adsorption	53
3.4.4 Méthode UBI-QEP pour estimer des énergies d'activation.....	55
3.5 Analyse micro-cinétique de la réaction de RWGS	57
3.5.1 Réactions élémentaires pertinentes	57
3.5.2 Calcul des énergies d'activation	58
3.5.3 Calcul des facteurs pré-exponentiels	60
3.6 Conclusion.....	63
Références bibliographiques	66
CHAPITRE 4 : Méthodologie expérimentale et Résultats	68
4.1 Appareillages et Procédures	69
4.1.1 Description de banc d'essai pour le système RWGS.....	69

4.1.2	<i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	69
4.1.3	<i>Procédure d'étude des catalyseurs</i>	70
4.1.4	<i>Procédure de prétraitement</i>	71
4.1.5	<i>Conditions de l'étude de la réaction de RWGS</i>	71
4.2	<i>Préparation et caractérisation du catalyseur</i>	72
4.2.1	<i>Catalyseur pour l'étude de la réaction de RWGS</i>	72
4.2.2	<i>Préparation des catalyseurs</i>	73
4.2.3	<i>Techniques de caractérisation du catalyseur</i>	73
4.2.4	<i>Résultats de caractérisation des catalyseurs</i>	75
4.3	<i>Analyses des limitations de transferts</i>	76
4.3.1	<i>Limitations par les transferts de chaleur</i>	76
4.3.2	<i>Limitation diffusionnelle externe</i>	80
4.3.3	<i>Limitation diffusionnelle interne</i>	81
4.4	<i>Etude de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité du catalyseur RWGS : effet du support</i>	85
4.4.1	<i>Activités et sélectivités des catalyseurs Fe/Cr/Cu</i>	86
4.4.2	<i>Activités et sélectivités des catalyseurs Fe/Cr et Fe/Ce</i>	88
4.5	<i>Etude de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs RWGS : effet de l'additif Ag</i>	91
4.5.1	<i>Activité du catalyseur Fe/Ce/Ag synthétisé à pH 8,2</i>	92
4.5.2	<i>Activité et sélectivité du catalyseur Fe/Ce/Ag synthétisé à pH 10</i>	93
4.6	<i>Analyse de la désactivation des catalyseurs RWGS</i>	96
4.6.1	<i>Constante cinétique de la désactivation</i>	96
4.6.2	<i>Discussion sur la désactivation des catalyseurs RWGS</i>	98
4.6.3	<i>Analyse par MEB des catalyseurs après synthèse</i>	101
4.6.4	<i>Observation des catalyseurs par spectrométrie RAMAN</i>	102
4.7	<i>Impact de l'additif Sn sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs RWGS</i>	105
4.8	<i>Etude des paramètres cinétiques de la réaction de RWGS</i>	106
4.8.1	<i>Ordre de la réaction</i>	107
4.8.2	<i>Energie d'activation de la réaction de RWGS</i>	108
4.9	<i>Conclusion et perspectives</i>	111
	<i>Références bibliographiques</i>	113

CHAPITRE 5 : Conception et simulation du procédé « CO₂ to DME » 115

5.1	<i>Introduction du cas d'étude</i>	116
5.1.1	<i>Contexte</i>	116
5.1.2	<i>Description du procédé</i>	117
5.1.3	<i>Etat actuel des technologies</i>	119
5.1.4	<i>Base de la simulation et méthode de calculs</i>	122
5.2	<i>Unité de purification des effluents gazeux</i>	122
5.2.1	<i>Description du procédé</i>	123
5.2.2	<i>Besoin énergétique et paramètres opératoires</i>	124
5.3	<i>Unité de capture du CO₂</i>	125
5.3.1	<i>Introduction</i>	125
5.3.2	<i>Description du procédé</i>	125
5.3.3	<i>Simulation du procédé</i>	127
5.3.4	<i>Conception des équipements</i>	128
5.3.5	<i>Résultats de simulation du procédé</i>	130
5.4	<i>Production et stockage de l'hydrogène</i>	134
5.4.1	<i>Description du procédé</i>	134

5.4.2	<i>Scénarios d’approvisionnement d’électricité pour l’unité d’électrolyse</i>	135
5.4.3	<i>Conception du procédé</i>	137
5.4.4	<i>Résultats</i>	138
5.5	Usine de production de DME	139
5.5.1	<i>Description du procédé</i>	139
5.5.2	<i>Simulation du procédé</i>	140
5.5.3	<i>Conception des équipements</i>	142
5.5.4	<i>Résultats de simulation</i>	142
5.6	Optimisation du procédé CO ₂ to DME.....	148
5.6.1	<i>Design des échanges de chaleur</i>	148
5.6.2	<i>Résultats</i>	150
5.6.3	<i>Analyses des résultats</i>	152
	Références bibliographiques	154
CHAPITRE 6 : Evaluation économique simplifiée du procédé CO₂ to DME		156
6.1	Eléments de calcul économique	157
6.1.1	<i>Charges d’investissements</i>	158
6.1.2	<i>Charges variables</i>	158
6.1.3	<i>Le coût de production DME</i>	159
6.2	Analyse de sensibilité	160
6.3	Etude de la rentabilité du projet.....	161
6.4	Conclusion.....	162
	Références bibliographiques	163
Conclusion Générale et Perspectives		164
ANNEXE.....		166
	Annexe A. Etalonnage de chromatogramme.....	166
	Annexe B. Coût d’investissement	167

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des Figures

Figure 1-1 : Transition vers les transports « verts » [3]	17
Figure 1-2 : Prix spot du baril de pétrole Brent depuis mai 1987 [18]	19
Figure 1-3 : Production des hydrocarbures par les voies FTS et méthanol.....	22
Figure 1-4 : Schéma de procédé global “CO ₂ to DME”	24
Figure 2-1 : Constante d’équilibre de la réaction de RWGS calculée par le logiciel HSC Chemistry 5.1	31
Figure 2-2 : Enthalpie libre des réactions RWGS et ses réactions parasites	31
Figure 3-1 : Cycle de réaction catalytique hétérogène [4]	45
Figure 3-2: Diagramme d’énergie potentielle des types de réactions d’une molécule approchant une surface métallique [5]	46
Figure 3-3: Configuration d’électrons des métaux transitions 3d-5d.....	48
Figure 3-4: Etat de transition [23]	51
Figure 4-1: Schéma du banc d’essai du dispositif RWGS	69
Figure 4-2 : Procédure d’étude des catalyseurs.....	70
Figure 4-3 : Système de synthèse du catalyseur.....	73
Figure 4-4 : Chromatogramme obtenu en sortie du réacteur RWGS – catalyseur X5 à 723K	78
Figure 4-5 : Conversion du CO ₂ en fonction du débit de CO ₂	79
Figure 4-6 : Conversion du CO ₂ en fonction du débit de CO ₂	79
Figure 4-7 : Activité des catalyseurs Fe com et A2 à 723 K.....	87
Figure 4-8 : Activité des catalyseurs Fe com et A2 à 773 K.....	87
Figure 4-9 : Sélectivité des catalyseurs Fe com et A2 à 723 K.....	88
Figure 4-10 : Sélectivité des catalyseurs Fe com et A2 à 773 K.....	88
Figure 4-11 : Activité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 723 K.....	90
Figure 4-12 : Activité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 773 K.....	90
Figure 4-13 : Sélectivité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 723 K.....	91
Figure 4-14 : Sélectivité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 773 K.....	91
Figure 4-15 : Activité des catalyseurs A3 et X2	93
Figure 4-16 : Sélectivité des catalyseurs A3 et X2	93
Figure 4-17 : Activité des catalyseurs à 723 K	94
Figure 4-18 : Activité des catalyseurs à 773 K	94
Figure 4-19 : Sélectivité des catalyseurs à 723 K	95
Figure 4-20 : Sélectivité des catalyseurs à 773 K	95
Figure 4-21 : Evolution de l’activité catalytique lors de la désactivation ; k_d égale à 0,05 mol/(g·h ²) pour l’ordre zéro, égale à 0,2 h ⁻¹ pour l’ordre premier et égale à 1 g/mol pour l’ordre second.....	97
Figure 4-21 : Activité catalytique des catalyseurs Fe com et X5	99
Figure 4-22 : Sélectivité des catalyseurs Fe com et X5	99
Figure 4-23 : Image de MEB sur la surface du catalyseur X5 calciné.....	102
Figure 4-24 : Spectre EDS du catalyseur X5 calciné	102
Figure 4-25 : Spectres Raman du catalyseur Fe com	103
Figure 4-26 : Spectres Raman du catalyseur X5	103
Figure 4-27 : Mécanismes possibles pour la formation des espèces carbonées à 723-773 K	105
Figure 4-28 : Conversion du CO ₂ en fonction du temps après la réduction.....	106
Figure 4-29 : Conversion du CO ₂ en fonction du temps après la réduction.....	106
Figure 4-30: Corrélations de -ln(r) et -ln (p _i) pour le catalyseur X5 à T=723K	108

Figure 4-31 : Corrélation de $\ln(r)$ et $1000/T$ des catalyseurs Fe com et X5	109
Figure 5-1 : Géographique des sites : la cimenterie, la centrale nucléaire, le stockage d' H_2	116
Figure 5-2 : Schéma du procédé CO_2 to DME	118
Figure 5-3 : Schéma de l'unité de purification des gaz par le procédé SNOX TM (modifiée de [17])	124
Figure 5-4 : Schéma de l'unité de capture du CO_2	126
Figure 5-5 : Schéma de l'unité de capture du CO_2	131
Figure 5-6 : Unité de production d'hydrogène par électrolyse	134
Figure 5-7 : Courbes de production de la centrale de Cruas	136
Figure 5-8 : Puissance disponible de la centrale de Cruas	136
Figure 5-9 : Profils de production d' H_2 (haut) et profile de quantité de stockage d' H_2 (bas).	138
Figure 5-10 : Schéma du procédé de production de DME	143
Figure 5-11 : Schéma du réseau d'échangeurs de chaleur	149
Figure 5-12 : Schéma du réseau d'échangeurs de chaleur (cont.)	150
Figure A-1 : Corrélations entre les signaux mesurés par les chromatographes et les pressions partielles de CO_2 (en haut à gauche), H_2 (en haut à droite), CH_4 (en bas à gauche) and CO (en bas à droite)	166

Table des Tableaux

Tableau 2-1 Problème des catalyseurs WGS/RWGS pour une utilisation à 723 K	36
Tableau 3-1 : Energie d'absorption de CO sur différents catalyseurs	49
Tableau 3-2 : Corrélation pour calculer l'enthalpie de réaction	55
Tableau 3-3 : Energie de liaison totale en phase gaz (D) et énergie de chimisorption (Q)	58
Tableau 3-4 : Energie d'activation des réactions élémentaires sur différents métaux de transition	59
Tableau 3-5 : Facteurs pré-exponentiels approximés	62
Tableau 3-6 : Constante d'équilibre des réactions élémentaires à 723 K	62
Tableau 4-1 : Caractéristiques du chromatographe	70
Tableau 4-2 : Paramètres des conditions opératoires d'étude de catalyseur	72
Tableau 4-3 : Composition du catalyseur Fe com	72
Tableau 4-4 : Catalyseurs synthétisés	72
Tableau 4-5 : Caractéristiques du spectromètre d'émission atomique	74
Tableau 4-6 : Paramètres de fonctionnement du diffractomètre	75
Tableau 4-7 : Paramètres de fonctionnement du spectrométrie Raman	75
Tableau 4-8 : Propriétés des catalyseurs après calcination à 723 K	76
Tableau 4-9 : Paramètres pour l'étude de la limitation par la diffusion	83
Tableau 4-10 : Temps de réaction pour atteindre l'activité maximale	94
Tableau 4-11 : Constante de vitesse de la désactivation	98
Tableau 4-12 : Sélectivité moyenne du CO des catalyseurs Fe com et X5	99
Tableau 4-13 : Les températures de fusion, Hüttig et Tamman des métaux et des oxydes ...	100
Tableau 4-14 : Les tests pour déterminer l'ordre de la réaction	107
Tableau 4-15 : Ordres de la réaction de RWGS des catalyseurs à 100 kPa	108
Tableau 4-16 : Energies d'activation de la réaction de RWGS	109
Tableau 4-17 : Energies d'activation de la réaction WGS	110
Tableau 5-1 : Systèmes d'électrolyse commerciaux ou pré-commerciaux [12,13]	121
Tableau 5-2 : Emissions des polluants dans les fumées de la cimenterie de Cruas entre 2006 à 2010 [3]	123

Tableau 5-3 : Performances du procédé SNOX TM	124
Tableau 5-4 : Paramètres de l'unité de purification des gaz	125
Tableau 5-5 : Paramètres clé pour la simulation de l'absorbeur et du régénérateur	128
Tableau 5-6 : Caractéristiques de l'absorbeur et du régénérateur	130
Tableau 5-7 : Paramètres de l'unité de capture du CO ₂	131
Tableau 5-8 : Propriétés des courants de l'unité de capture du CO ₂	132
Tableau 5-9 : Propriétés des équipements de l'unité de capture du CO ₂	133
Tableau 5-10 : Caractéristiques de l'unité de production d'hydrogène	137
Tableau 5-11 : Paramètres de l'unité de production de DME	141
Tableau 5-12 : Bilans matières du procédé CO ₂ to DME	144
Tableau 5-13 : Propriétés des courants de l'unité de production de DME	145
Tableau 5-14 : Propriétés des équipements de l'unité de production de DME	146
Tableau 5-15 Bilan matière des utilités	149
Tableau 5-16 : Bilan matière des utilités (cont.)	150
Tableau 5-17 : Sommaire des équipements	150
Tableau 5-18 : Consommation d'utilités	151
Tableau 5-19 : Bilan de CO ₂ dans le procédé global	152
Tableau 6-1 : Coût de production de l'hydrogène	157
Tableau 6-2 : Eléments des charges d'investissement	158
Tableau 6-3 : Eléments des coûts variables	159
Tableau 6-4 : Eléments des coûts d'exploitation pour produire le diméthyl éther	159
Tableau 6-5 : Paramètres pour l'évaluation économique	160
Tableau 6-6 : Sensibilité des prix d'électricité et d'hydrogène sur le coût du DME	160
Tableau 6-7 : Rentabilité de différents scénarios	161
Tableau B-1 : Cout d'achat des équipements	167

Nomenclature

Lettre Latin

A	la facteur pré-exponentiel	[s ⁻¹], [Pa·s ⁻¹]
c	la vitesse de la lumière	[m/s]
C _B	les coûts directs et indirects	[M€]
C _i	la concentration de réactif i	[mol/m ³]
C _{OL}	le coût main d'œuvre directe	[M€]
C _t	le nombre des sites d'adsorption par l'unité d'aire	[m ⁻²]
d _i	le diamètre moléculaire du gaz i	[m]
d _p	le diamètre de catalyseur	[m]
d _{pore}	le diamètre du pore de catalyseur	[m]
D _{col}	le diamètre d'une colonne dans l'unité de capture du CO ₂	[m]
D _e	le coefficient de diffusion effective	[m ² /s]
D _i	le coefficient de diffusion du gaz i	[m ² /s]
D _i	l'énergie de liaison en phase gazeuse d'espèce i	[kJ/mol]
D _{Kn}	le coefficient de diffusion de Knudsen	[m ² /s]
D [*]	le coefficient de diffusion global	[m ² /s]
E	l'énergie d'activation de réaction élémentaire	[J/mol]
E _a	l'énergie d'activation de réaction globale	[J/mol]
F _i	le flux molaire de l'espèce i	[mmol/min]
G	l'enthalpie libre	[J/mol]
G'	le débit massique de gaz	[kg/h]
Ha	la constante de Hamaker	[J]
I	le moment d'inertie	[kg·m ²]
j _D	le facteur de transfert de masse	[-]
k	la constante de vitesse de réaction	
k _d	la constante de vitesse de désactivation	
k _m	le coefficient de transfert de masse	[m/s]
k _{TST}	la constante de vitesse de la réaction	[s ⁻¹]
K	la constante d'équilibre	
l	la distance de mouvement	[m]
\bar{l}	le libre parcours moyen	[m]
L	la longueur caractéristique	[m]
m _i	la masse atomique ou moléculaire d'espèce i	[kg]
M	la masse molaire du gaz	[kg/mol]
n	l'ordre de la réaction	[-]
n _d	l'ordre de la désactivation	[-]
P	la pression	[Pa]
p _i	la pression partielle du gaz i	[Pa]
q	la fonction de partition à l'état de transition	
q [#]	la fonction de partition à l'état de transition	
q _{rot}	la fonction de partition de rotation	
q _{trans}	la fonction de partition de translation	
q _{vib}	la fonction de partition de vibration	
Q	l'énergie de chimisorption	[kJ/mol]
Q ₀	l'énergie de chimisorption indépendant de géométrie	[kJ/mol]
r	la distance du centre de la masse	[m]
r ₀	la vitesse initiale de la réaction	[mmol/s]

r_d	la vitesse de désactivation	[mol/g/h ²]
r_p ,	le rayon du catalyseur	[m]
R	la vitesse de la réaction globale observée	[mol/s.m ³]
R^2	la coefficient de détermination	[-]
t	le temps	[h]
T	la température	[K]
u	la vitesse du gaz	[m/s]
X_i	la fraction de l'espèce i	[-]
V	le volume d'une molécule gazeuse	[m ³]
V_g	la vitesse du gaz	[m/s]
W_{cat}	le poids du catalyseur	[g]
y_i	la fraction molaire du gaz i	[-]

Lettre Grèce

α	l'activité catalytique	[mmol/g/min]
ε	la porosité du lit catalytique	[-]
ε_{rot}	l'énergie de rotation	[J]
ε_{trans}	l'énergie de translation	[J]
ε_{vib}	l'énergie de vibration	[J]
ΔH	l'enthalpie de la réaction	[kJ/mol]
η	la facteur d'efficacité du grain	[-]
η	le rendement énergétique	[-]
ρ_g	la masse volumique du gaz	[kg/m ³]
ρ_L	la masse volumique du liquide	[kg/m ³]
ν	la fréquence de vibration	[m ⁻¹]
μ	la masse réduite	[kg]
μ_g	la viscosité du gaz	[Pa.s]
σ	la facteur de symétrie	[-]
σ_L	la tension superficielle du liquide	[dyne/cm]
τ	la tortuosité	[-]
\bar{v}_i	la vitesse moyenne d'une molécule d'un gaz i	[m/s]
φ	le critère de Thiele	[-]
ω_{\perp}	la fréquence de vibration orthogonale à la surface	[m ⁻¹]
ω_{\parallel}	la fréquence de vibration parallèle à la surface	[m ⁻¹]

Abbreviations

BET	Brunauer-Emmet-Teller
BOC-MP	bond-order conversation-Morse potential
BTL	biomass to liquid
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
COM	coût de production
CTL	coal to liquid
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
DME	dimethyl éther
DPBP	temps de récupération avec actualisation
DRX	diffractométrie de rayons X
EPEX	European Power Exchange

FCI	capital fixe
FGD	désulfuration des effluents gazeux
FTS	synthèse de Fischer Tropsch
GHSV	la vitesse spatiale horaire gazeuse
GPL	gaz de pétrole liquéfié
GTL	gas to liquid
HETP	hauteur équivalente d'un plateau théorique
HTS	shift à haute température
LTS	shift à basse température
MEA	monoethanolamine
MEB	microscopie électronique à balayage
NO _x	oxydes d'azote
PCS	pouvoir calorifique supérieur
PVR	rapport des valeurs actuelles
PWR	réacteurs à eau pressurisée
RWGS	gaz à l'eau inverse ou reverse water-gas shift
SCR	réduction catalytique sélective
SO _x	oxydes de soufre
TST	état de transition
UBI-QEP	Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential
WSA	Wet-Gas Sulfuric Acid
WGS	gaz à l'eau ou water-gas shift

Constantes et nombres sans dimension

k _B	la constante de Boltzmann	[1,381·10 ⁻²³ J/K]
h	la constant de Planck	[6,626·10 ⁻³⁴ J·s]
R	la constante universelle des gaz parfaits	[8,314 J/(mol·K)]
Bi	nombre de Biot	
Re	nombre de Reynold	
Sc	nombre de Schmidt	
Sh	nombre de Sherwood	

CHAPITRE 1 :

Introduction

1.1 Contexte de l'étude

Le concept d'économie verte, défini comme étant [1] « *une économie qui engendre une amélioration du bien-être humain et de la justice sociale, tout en réduisant sensiblement les risques environnementaux et les pénuries écologiques* », est entré au centre des débats politiques ces dernières années [2] depuis que le monde recherche des solutions à de nombreux enjeux d'ampleur planétaire : climat, biodiversité, énergie, alimentation, eau, finance et économie.

Le concept d'économie verte repose sur les trois piliers du développement durable : social, économie, et environnement. Un des principaux domaines de l'économie verte est le **transport vert** : Il existe différentes stratégies (Avoid-Shift-Improve) pour son développement [1,3]. Cette étude se focalise sur la stratégie de « *transition vers des carburants alternatifs* ».

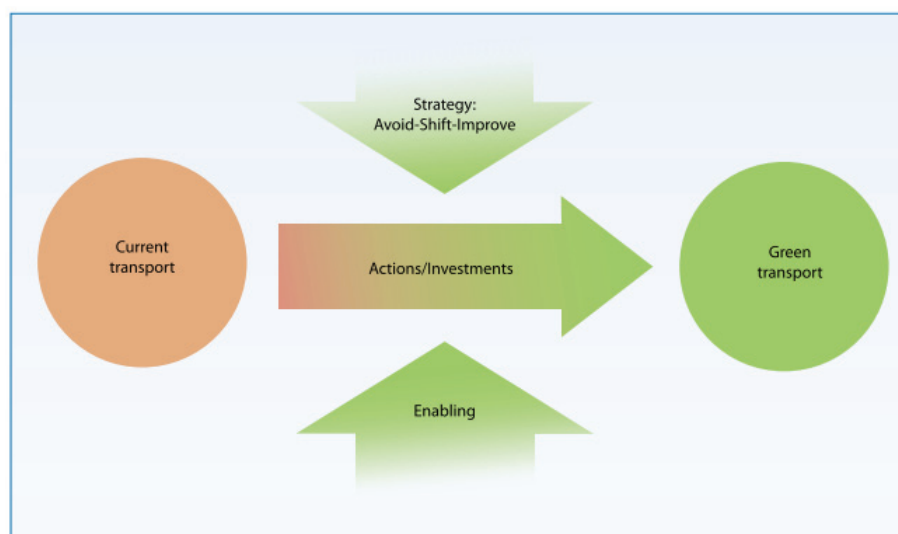


Figure 1-1 : Transition vers les transports « verts » [3]

La mobilité des personnes et des biens est un élément essentiel de la mondialisation et de l'économie libérale. Parmi les secteurs d'utilisation finale, le secteur des transports a été celui qui a connu la croissance la plus rapide pour la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre entre 1990 et 2007 [4]. Les transports représentent 19 % de la consommation mondiale d'énergie et 62 % de la consommation mondiale de pétrole. La

dépendance du secteur des transports au pétrole est de 95 % [4]. Aucun autre secteur ne présente un si haut niveau de dépendance à une seule source d'énergie.

Des prévisions semblent indiquer que la demande en énergie pour les transports augmentera de 50 % par rapport à son niveau de 2005 d'ici 2030, sans que la dépendance au pétrole n'évolue sensiblement [4,6]. Changer notre civilisation basée sur les carburants fossiles en moins de 20 ou 30 ans est très improbable, parce que le temps nécessaire pour faire évoluer les installations d'un type de carburant à un autre est très long [7]. Cependant, la transition vers les transports propres pourra être accélérée par une augmentation des prix du pétrole, des investissements dans les technologies propres, des mesures politiques et des normes environnementales.

Cependant, le pétrole a au moins deux défauts majeurs: des réserves limitées et de fortes émissions de CO₂ [4]. De plus, les réserves de pétrole ne sont pas équitablement réparties à la surface de la planète, d'où une dépendance géopolitique. L'organisation des pays exportateurs de pétroles contrôle 60 % des réserves mondiales de pétrole et exerce une forte influence sur les prix du pétrole [8]. Récemment, les prix du pétrole brut ont fortement augmenté. Le cours du baril est remonté à environ 125 \$ en février 2012 [9]. Les prix du pétrole ont laissé entrevoir clairement la raréfaction des réserves d'énergies fossiles. Selon l'Agence Internationale de l'Energie, sur 800 des plus importants champs pétroliers, environ 600 sont en déclin [10].

La plupart des analystes ont suggéré en 2011 que l'offre en pétrole conventionnel ne sera pas suffisante pour satisfaire la demande durant la prochaine décennie [11]. La baisse de l'offre en pétrole tend à se conjuguer avec une stagnation économique, voire un déclin [7]. Afin de continuer à faire face à une demande toujours croissante et de garder une économie en croissance, les pétroles non-conventionnels et les carburants synthétiques devront combler le fossé entre la demande et l'offre en pétrole [10].

Le secteur des transports est responsable d'environ 23% des émissions de CO₂ liées à l'énergie en 2009 [12]. Depuis que le changement climatique, dû aux émissions humaines de gaz à effet de serre, est devenu un des enjeux les plus importants auxquels l'humanité doit faire face, des mesures variées ont été suggérées pour contrer ces émissions par le secteur des transports [13]. Selon le mécanisme de développement propre du protocole de Kyoto, un des trois principaux moyens pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans les transports

est de réduire la quantité émise par kilomètre parcouru [14] ce qui constitue un nouveau challenge. Cependant, les pétroles non-conventionnels tels que les sables bitumineux et les carburants de synthèse (GTL et CTL) ont, en moyenne, une intensité carbone supérieure à celle du pétrole [15].

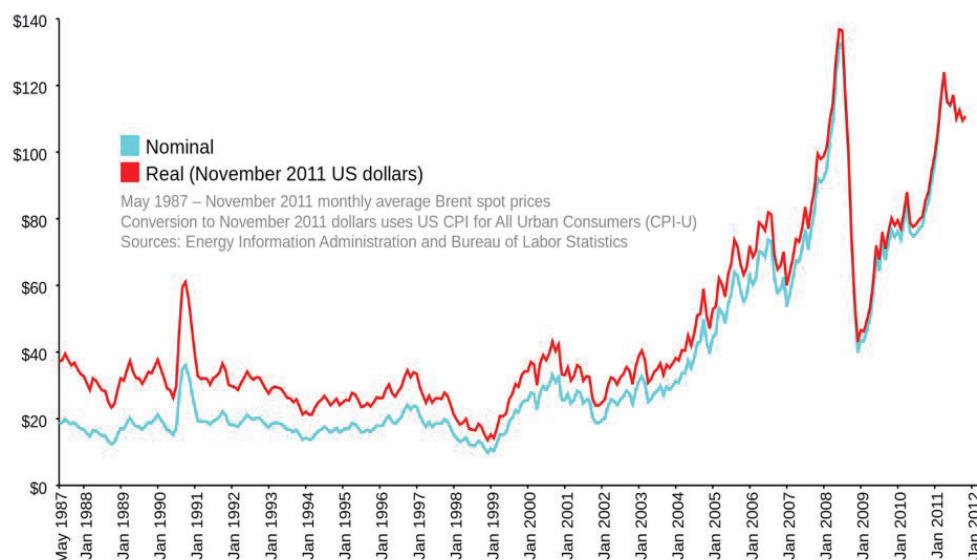


Figure 1-2 : Prix spot du baril de pétrole Brent depuis mai 1987¹ [18]

La question posée ici est « *Comment augmenterons-nous la production des carburants alternatifs pour répondre à la demande mondiale d'énergie à des prix raisonnables, avec l'avantage supplémentaire de s'inscrire dans un schéma de développement durable?* »

Il n'y a pas de solution unique pour résoudre ce problème. La disponibilité régionale des ressources est un paramètre important à prendre en compte. Pour limiter le cadre d'étude, nous nous focalisons sur le contexte français. En France, l'électricité est le principal vecteur énergétique. Environ **90 %** de l'électricité produite provient du nucléaire et des énergies renouvelables [16] qui ont une faible empreinte carbone. Cependant, **les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel)** sont importées à plus de **98 %** [17]. Ainsi, les carburants synthétiques issus de ressources fossiles ne peuvent s'inscrire durablement dans le contexte français. Une solution potentielle pour augmenter la sécurité de l'offre en hydrocarbures liquides pour les transports est la production de carburants synthétiques grâce à la conversion

¹ A cause des fluctuations du taux de change, la ligne du prix réel correspond uniquement aux USA et aux pays dont la monnaie est fixée par rapport au dollar US à un taux de change constant durant la période.

du CO₂ de fumées industrielles, de cimenteries ou d'aciéries, et d'hydrogène produit à partir d'électricité bas-carbone [19].

1.2 Choix d'un chemin d'hydrogénation du CO₂ comme vecteur énergétique pour le transport

L'«économie hydrogène» a été proposée comme une solution potentielle pour réduire les émissions dans le secteur du transport, par exemple pour les applications utilisant des piles à combustible [20]. Cependant des verrous technologiques subsistent pour le déploiement à grande échelle de cette «économie hydrogène», comme le déploiement d'une nouvelle infrastructure pour les transports, des facilités de distribution et un système énergétiquement efficace et bon marché pour le stockage de l'hydrogène. Pour ces raisons, certains ont recommandé de fabriquer plutôt des carburants synthétiques à base d'hydrogène et de composés carbonés [21].

Le dioxyde de carbone est une molécule très stable thermodynamiquement. Un apport d'énergie important, des conditions de réaction efficaces et souvent des catalyseurs actifs sont donc nécessaires pour convertir la molécule de CO₂ en des espèces utiles en chimie. Il est donc légitime de s'interroger sur la pertinence de l'utiliser par comparaison avec des composés de type biomasse. Il est important de noter que les quantités de CO₂ rejetées par les centrales électriques et les procédés industriels sont bien plus importantes que les quantités de carbone utilisées par l'industrie chimique ou en tant que carburant pour les transports [22]. De plus il n'existe pas de réel marché alternatif à grande échelle pour son utilisation. Pour la biomasse, sa transformation biomasse à grande échelle en carburant peut déséquilibrer (a) le marché agro-alimentaire et (b) la gestion durable des ressources forestières. Cette transformation entre également en concurrence avec son utilisation en combustion directe à haute température (par exemple dans les cimenteries) qui possède un rendement de conversion élevé. L'utilisation de CO₂ issu de fumées industrielles peut donc être envisagée dans une optique de fabrication de carburant dans la mesure où le rendement énergétique de conversion est maximisé.

De nombreuses voies de transformation du CO₂ en carburant ont ou sont encore développées, essentiellement par hydrogénation de la molécule de CO₂. Les réactions de ces procédés sont résumées ci-dessous :

Méthanation	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}} = -165 \text{ kJ/mol}$ (1.1)
Synthèse directe de méthanol	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}} = -49 \text{ kJ/mol}$ (1.2)
Gaz à l'eau (RWGS)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}} = 41 \text{ kJ/mol}$ (1.3)
Synthèse de méthanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\Delta H_{298\text{K}} = -91 \text{ kJ/mol}$ (1.4)
Synthèse d'acide formique	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	$\Delta H_{298\text{K}} = -20 \text{ kJ/mol}$ (1.5)

On remarque peut être que les procédés de production de carburants de synthèse par hydrogénation du CO_2 sont exothermiques et qu'il serait donc intéressant de pouvoir récupérer cette chaleur pour la capture du CO_2 .

A partir de CO_2 , il est possible de procéder à une hydrogénation directe en méthane via la réaction de Sabatier (1.1). Cependant, la valeur commerciale du méthane est beaucoup plus faible que celle du méthanol ou du DME [19]. Le méthane est également un gaz à fort effet de serre et il faut donc veiller à ce que ni sa production ni sa distribution ou son utilisation ne génère de pertes significatives.

L'hydrogénation du CO_2 en gaz de synthèse ne génère pas de carburant à proprement parlé mais un gaz optimisé pour la génération d'un carburant en aval. Deux voies principales existent pour la production des hydrocarbures à partir de gaz de synthèse : la voie Fischer-Tropsch (FTS) et la voie méthanol (*cf.* Figure 1-3). L'avantage de la voie méthanol est la haute sélectivité vers un produit final [26] alors que la voie diesel cogénère une part non négligeable de méthane et des cires qu'il faut séparer et valoriser conjointement. Ceci compliquerait fortement la facilité d'intégration du procédé dans le paysage énergétique actuel.

La synthèse directe de méthanol à partir de CO_2 et d' H_2 a été étudiée de manière intensive jusqu'au stade pilote avec des résultats prometteurs. Elle est aujourd'hui considérée par de nombreux auteurs et industriels comme le cas de référence pour la valorisation du CO_2 par hydrogénation [27]. La formation d'éthanol, ou celle d'acide formique sont aussi étudiées mais butent encore sur des problèmes de durabilité et de sélectivité [28].

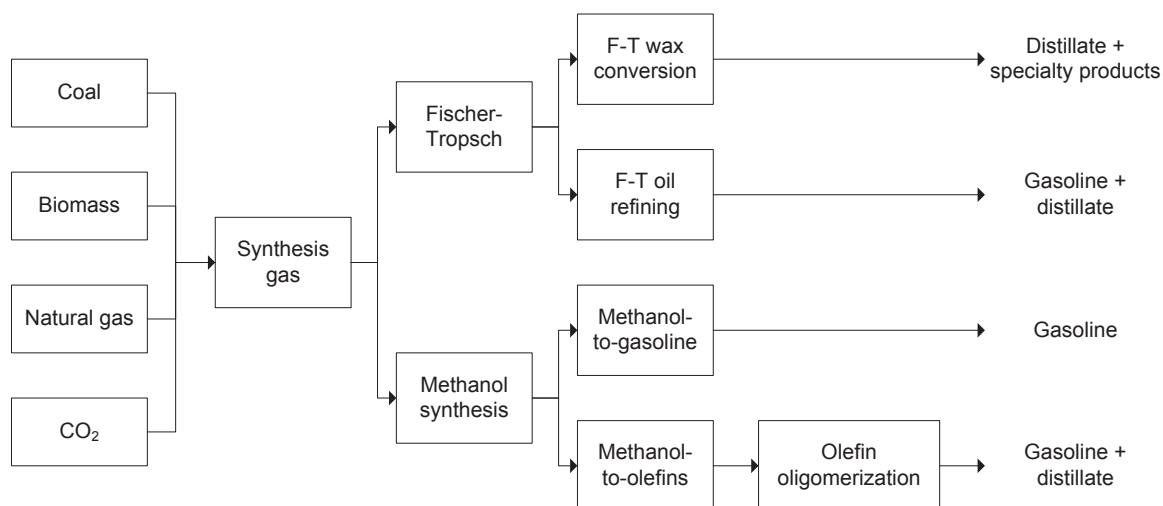


Figure 1-3 : Production des hydrocarbures par les voies FTS et méthanol

1.3 Cadre du projet et objectifs

On constate que pour la production du méthanol, CO_2 et H_2 peuvent être convertis par deux procédés : la synthèse directe du méthanol (cf. équation 1.2) ou la synthèse en deux étapes (parfois associé au nom CAMERE [31]) via la réaction de gaz à l'eau inverse ou Reverse Water-Gas Shift (RWGS). La synthèse en deux étapes commence par la conversion du CO_2 et H_2 en monoxyde de carbone (CO) et eau (H_2O) puis l'eau est condensée pour être retirée du procédé avant que le mélange CO , CO_2 , H_2 ne soit envoyé vers le réacteur de synthèse du méthanol.

Nous avons décidé de faire notre évaluation sur la base de ce procédé de production du méthanol en deux étapes pour les raisons suivantes :

1) prolonger la durée de vie d'un catalyseur à base de cuivre peu coûteux mais hydrophobique,

2) augmenter la cinétique de la synthèse par rapport à la synthèse directe [32], et

3) améliorer l'efficacité énergétique du procédé global. En effet la synthèse en deux étapes permet de disposer d'une source de chaleur conséquente à température modérée (423 K environ) qui peut être utilisée pour la capture du CO_2 , énergie qui est en pratique absente du procédé de synthèse directe: dans ce dernier, le méthanol est co-produit avec de l'eau et il faut donc amener en complément l'énergie pour distiller ce mélange (de l'ordre de 80 kJ/mol),

alors que dans le procédé en deux étapes, cette étape se fait par simple condensation de l'eau (dans laquelle CO₂, CO et H₂ sont très peu solubles).

a. Simulation du procédé CO₂ to DME

Ainsi, pour la conversion de CO₂ en méthanol, si le procédé en une étape peut paraître le plus attractif, celui en deux étapes permet une économie potentielle d'énergie en l'intégrant avec la source de CO₂. Les utilisations directes du méthanol comme carburant sont toutefois limitées actuellement [19]. Ainsi, nous proposons de continuer le procédé par une étape de déshydratation du méthanol en DME (*cf.* équation 1.5), Le DME peut être utilisé comme carburant alternatif pour les moteurs diesel et comme additif dans le gaz de pétrole liquéfié (GPL) [19].

En raison de son indice cétane exceptionnellement élevé, la même efficacité énergétique que celle du diesel est possible en adaptant les moteurs au DME. Le potentiel de ce composé pour les transports en tant que carburant alternatif, soit pur soit en mélange DME/essence ou DME/gazole, a été étudié par différents auteurs [33,34,35,36].

Les constructeurs automobiles, dont Nissan, Mitsubishi, Izusu et Volvo, ont développé des véhicules lourds fonctionnant avec des moteurs diesels consommant du DME [38]. Le DME peut être utilisé en tant que substitut du diesel dans les moteurs à explosion avec une réduction (a) du bruit et (b) des émissions de polluants tels que le monoxyde de carbone, les NO_x, les SO_x et les particules [34]. Sur la base d'un procédé associant la capture du CO₂ (basé sur l'utilisation de MEA comme le procédé Econamine [41]) et sa conversion le schéma simplifié d'un procédé global de valorisation du CO₂ est proposé sur la Figure 1.4.

CO ₂ absorption:	$2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}_3^+ + (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NHCOO}^-$	$\Delta H_{298\text{K}} = -88 \text{ kJ/mol}$
MEA regeneration:	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NHCOO}^- + (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = 88 \text{ kJ/mol}$
Water electrolysis:	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = 259 \text{ kJ/mol}$
RWGS reaction:	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}} = 41 \text{ kJ/mol}$
Methanol synthesis:	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\Delta H_{298\text{K}} = -90 \text{ kJ/mol}$
DME synthesis:	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298\text{K}} = -24 \text{ kJ/mol}$

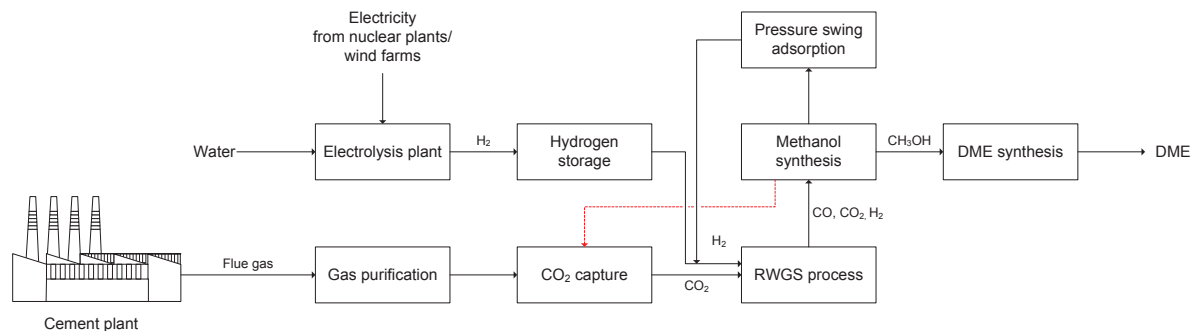


Figure 1-4 : Schéma de procédé global “CO₂ to DME”

Le procédé de la Figure 1.4 est étudié en détail dans le chapitre 5. Il est intéressant de noter que la réaction de synthèse du méthanol ($\Delta H_{298K} = -90$ kJ/mol) fonctionne à une température (environ 523 K) au dessus de celle du bouilleur de la colonne de régénération du procédé de capture de CO₂ par MEA (environ 393 K et $\Delta H_{298K} = 88$ kJ/mol, ce dernier étant un procédé endothermique). Le principal avantage de l’intégration du procédé d’hydrogénation du CO₂ avec le procédé de capture du CO₂ est bien de permettre la récupération de chaleur entre ces deux unités et d’améliorer ainsi l’efficacité énergétique globale.

b. Stratégie de développement du catalyseur RWGS

Parmi les différentes étapes du procédé proposé sur la Figure 1.4, toutes peuvent être considérées au stade industriel sauf l’étape de RWGS. La réaction de RWGS est une étape clé pour améliorer l’efficacité du procédé de synthèse du méthanol à partir de CO₂. Les conditions de fonctionnement de la réaction de RWGS dans les conditions du procédé CAMERE sont fortement réductives [31].

La littérature indique qu’aucun catalyseur industriel utilisé pour la réaction de WGS n’est utilisable dans ces conditions de fonctionnement. En effet ils se désactivent très vite en raison de la formation d’un dépôt de carbone [31,42]. De nombreuses études ont été faites jusqu’ici avec différents catalyseurs alternatifs mais avec des succès très limités, soit le catalyseur a une activité beaucoup trop faible, soit il se désactive très vite, soit enfin il n’est pas assez sélectif et conduit à la formation d’une trop grande quantité de méthane.

Pour innover dans ce domaine nous avons décidé d’adopter une stratégie basée sur la combinaison de plusieurs composants :

- le premier composant assurera la conversion « rapide » du mélange CO₂/H₂ en CO/H₂O.

- le deuxième inhibera les réactions parasites sans trop limiter l'efficacité du catalyseur.

Les possibilités étant multiples et les expériences de validation étant par défaut très longues, une étape de modélisation préliminaire est apparue indispensable.

A cet égard nous avons procédé à une modélisation de la micro-cinétique de la RWGS, non pas telle qu'elle est décrite la littérature, mais en la couplant à une modélisation des réactions parasites. Cette modélisation a été appliquée à une sélection de différents composants. Il en est ressorti un nombre minimal de composants potentiels.

Ces composants ont été testés dans un deuxième temps sur un banc permettant de réaliser des essais « accélérés ». Le composé « optimal » a fait l'objet de différents tests de composition afin de délimiter entre autres un domaine de fonctionnement optimal pour envisager un dépôt de brevet.

Références bibliographiques

- [1] Bongardt D, Schaltenberg P. Transport in a Green Economy. Transport Policy Advisory Services, Federal Ministry for Economic Cooperation and Development. 2012. [consulté en mars 2012]. http://www.transport2012.org/bridging/ressources/files/1/1391_fs_GreenEconomy.pdf
- [2] Ocampo JA. Summary of Background Papers. The Transition to a Green Economy : Benefits, Challenges and Risks from a Sustainable Development Perspective. United Nations Environment Programme, UN Conference on Trade and Development. [consulté en mars 2012]. <http://www.unctad.org/biotrade/DocsGE/GreenEcoFullReport.pdf>
- [3] UNEP. Transport - Investing in energy and resource efficiency. [consulté en mars 2011] http://www.unep.org/transport/lowcarbon/newsletter/pdf/GER_10_Transport.pdf
- [4] OECD, IEA. Transport, Energy and CO₂: Moving Toward Sustainability. France: IEA Publications; 2009. [consulté en décembre 2011]. <http://www.iea.org>
- [5] IEA. Key World Energy Statistics 2011. IEA Publications. 2011. [consulté en décembre 2011]. <http://www.iea.org>
- [6] ExxonMobil. 2012 The Outlook for Energy: A View to 2040. 2012. [cited 2012 Mar 1]. Available from: <http://exxonmobil.com/energyoutlook>
- [7] Tverberg GE. Oil supply limits and the continuing financial crisis. Energy. 2012;37(1):27-34
- [8] Miyamoto K. Food and Agriculture Organization. Renewable biological systems for alternative sustainable energy production (FAO Agricultural Service Bullentin -128). Oil production. 1997 [consulté en janvier 2012]. <http://www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e00.htm>
- [9] Oil-price.net. Crude Oil and Commodity Prices. c2009 [consulté en mars 2012]. <http://oil-price.net>
- [10] Mima S. Le contexte énergétique et ses perspectives d'évolution : la pile à combustible une technologies de demain ? INSTN. 2011
- [11] Gokay B. Past peak oil – life after cheap fossil fuels. 2011 Aug 4 [consulté en janvier 2012]. Public Service Europe. Staffordshire: publicservice.co.uk. <http://www.publicserviceeurope.com>
- [12] IEA Statistics. CO₂ emissions from fuel combustion Highlights 2011 edition. IEA. 2011 [consulté en mars 2012]. <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>
- [13] Creutzig F, McGlynn E, Minx J, Edenhofer O. Climate policies for road transport revisited (I): Evaluation of the current framework. Energ Policy. 2011;39:2396-2406.
- [14] Transport Policy Advisory Services. The CDM in the Transport Sector, Module 5d, Sustainable Transport: A Sourcebook for Policy-makers in Developing Cities. Federal Ministry for Economic Cooperation and Development. 2007. [consulté en mars 2012]. <http://www.gtz.de/de/dokumente/en-cdm-transport-sector-2007.pdf>
- [15] Charpentier A, Bergerson J, MacLean H. Understanding the Canadian oil sands industry's greenhouse gas emissions. Environ Res Lett. 2009;4 (Jan-Mar 2009) 014005.

- [16] Réseau de transport d'électricité. Bilan électrique 2011. 2012 Jan 19 [consulté en janvier 2012]. <http://www.rte-france.com>
- [17] Service de l'observation et des statistiques. Chiffres clés de l'énergie Edition 2010. 2010. Commissariat général au développement durable [consulté en mars 2012]. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Chiffres-cles-de-l-energie.html>
- [18] Energy Information Administration and Bureau of Labor Statistics [consulté en mars 2012]. <http://www.eia.gov>
- [19] Vibhatavata P, Borgard JM, Tabarant M, Bianchi D, Mansilla C. Chemical recycling of carbon dioxide emissions from a cement plant into dimethyl ether, a case study in France. Energy (soumis June 2012).
- [20] Liu K, Song C, Subramani V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technology. Wiley-AIChE. 2010.
- [21] Bossel U. The Physics of the Hydrogen Economy. European Fuel Cell News. 2003;10(2), July 2003.
- [22] Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. Pennsylvania State University. 2006.
- [23] Centi G, Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. Catal Today. 2009;148:191-205.
- [24] Raynal L, Bouillon PA, Gomez A, Broutin P. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the coût of post-combustion carbon capture. Chem Eng J. 2011;171(3):742-52.
- [25] Raynal L, Alix P, Bouillon PA, Gomez A, le Febvre de Nailly M, Jacquin M, Kittel J, di Lella A, Mougin P, Trapy J. The DMXTM process : An original solution for lowering the coût of post-combustion carbon capture. Energy Procedia. 2011;4:779-86.
- [26] Exxon Mobil. Methanol to Gasoline (MTG) Production of Clean Gasoline from Coal. http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies/files/sellsheet_09_mtg_brochure.pdf [consulté en mars 2012].
- [27] Iijima M. CO₂ recovery/Effective Utilization/Fixation and Commercialization. MHI Technical J. 2002;39(5):286.
- [28] Zang L. Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology. Springer-Verlag, London. 2011.
- [29] Fuel Freedom. A first-Hand Look at Methanol Use in China. <http://www.fueelfreedom.org/blog/a-first-hand-look-at-methanol-use-in-china> [consulté en mars 2012].
- [30] Eobus. DME buses serve in Shanghai. <http://www.eobus.com/news/202.htm> [consulté en juillet 2012].
- [31] Park SW, Joo OS, Jung KD, Kim H, Han SH. Development of ZnO/Al₂O₃ catalyst for reverse-water-gas-shift réaction of CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift réaction) process. Appl Catal A-Gen. 2001;211(1):81-90.

- [32] Joo OS, Jung KD, Jung Y. Camere Process for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Stud Surf Sci Catal.* 2004;153:67-72.
- [33] Semelsberger TA, Borup RL, Greene HL. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J Power Sources.* 2006;156:497-511.
- [34] Youn IM, Park SH, Roh HG, Lee CS. Investigation on the fuel spray and emission reduction characteristics for dimethyl (DME) fueled multi-cylinder diesel engine with common-rail injection system. *Fuel Process Technol.* 2011;92(7):1280-7.
- [35] Ji C, Liang C, Wang S. Investigation on combustion and emissions of DME/gasoline mixtures in a spark-ignition engine. *Fuel.* 2011;90(3):1133-8.
- [36] Ying W, Genbao L, Wei Z, Longbao. Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine. *Fuel Process Technol.* 2008;89(12):1272-80.
- [37] DME – The NextGen Fuel. http://www.enzenglobal.com/pdf_downloads/dme_nextgenfuel.pdf [consulté en juillet 2012].
- [38] United Nations Framework Convention on Climate Change. Joint Implementation (JI). http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/joint_implementation/items/1674.php [consulté en juillet 2012].
- [39] <http://www.eex.com/en/> [consulté en juillet 2012].
- [40] Chapel DG, Ernest J, Mariz CL. Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends. The Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting; 1999 Oct 4-6; Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
- [41] Pontzen F, Liebner W, Gronemann W, Rothaemel M, Ahlers B. CO₂ based methanol and DME - efficient technologies for industrial scale production, *Catal Today*, Volume 171, Issue 1, 10 August 2011, Pages 242–250
- [42] Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. *Catal Rev.* 2009;51:325-440.

CHAPITRE 2 :

Etat de l'art sur la catalyse de la réaction de RWGS

Dans ce chapitre nous procédons à un état de l'art sur la réaction de RWGS, en rappelant (a) d'une part la thermodynamique de la réaction et les principales réactions parasites dans le domaine de fonctionnement préconisé, (b) d'autre part en faisant une revue des catalyseurs étudiés pour cette réaction et aussi la réaction inverse de WGS, en montrant leur limite dans les conditions de fonctionnement préconisés

2.1 Introduction

La réaction du gaz à l'eau inverse ou Reverse Water-Gas Shift (RWGS) est la réaction chimique de conversion du CO₂ et de l'hydrogène (H₂) en monoxyde de carbone (CO) et en eau. La réaction de RWGS est réversible et endothermique, exprimé par l'équation (1.3) :



La réaction de RWGS peut être effectuée en milieu homogène sans catalyseur à haute température ($T > 1148 \text{ K}$) [1]. En pratique, cette réaction est généralement effectuée à une plus basse température (entre 523 à 873 K) en présence d'un catalyseur solide [2].

Cette réaction est connue en chimie depuis le milieu du 19^e siècle [3]. Une application bien connue, dans les années 1990, est la production de l'oxygène du projet Mars Direct [3] en utilisant la réaction de RWGS couplée à l'électrolyse de l'eau. Plus récemment cette réaction est souvent citée, dans le contexte lié à la réduction des émissions des gaz à effet de serre par conversion du CO₂ en un produit à plus forte valeur ajoutée, par exemple (a) le reformage à sec du méthane [4,5], (b) la synthèse du méthanol et du DME [6], et (c) la production des carburants liquides à partir de gaz naturel (GTL).

2.2 Thermodynamique

La réaction de RWGS est légèrement endothermique et la conversion du CO₂ est limitée par l'équilibre thermodynamique. La Figure 2.1 montre que la constante d'équilibre de la réaction de RWGS à la température modérée est faible : elle est de 0,2 à 773 K. La conversion du CO₂ en CO est plus favorable lorsque la température est plus élevée.

L'équilibre de la réaction de RWGS (Eq 1.3) peut être déplacé vers la droite par (i) un fonctionnement avec un rapport H₂/CO₂ supérieur à 1 (pour consommer tout le CO₂) ou inférieur à 1 (pour consommer tout H₂) ou (ii) l'élimination de la vapeur d'eau du réacteur par exemple par l'utilisation d'une membrane permselective.

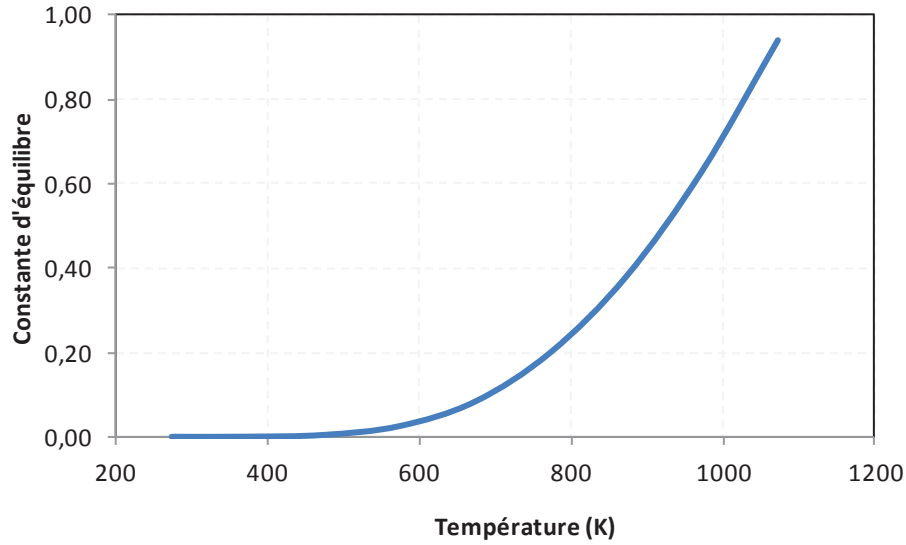


Figure 2-1 : Constante d'équilibre de la réaction de RWGS calculée par le logiciel HSC Chemistry 5.1

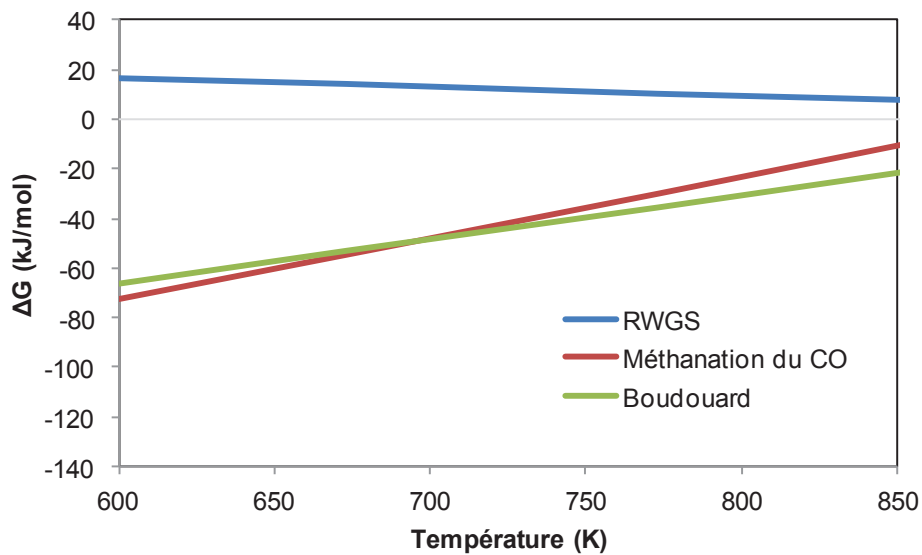


Figure 2-2 : Enthalpie libre des réactions RWGS et ses réactions parasites

Deux réactions parasites viennent compliquer la mise en œuvre de la RWGS : la réaction de Boudouard et la méthanation du CO. Ces réactions sont exothermiques et surtout plus favorisées thermodynamiquement que la réaction de RWGS (*cf.* Figure 2-2) à basse température (ex. 723-773 K).



2.3 Catalyseurs industriels WGS/RWGS

La réaction de Water-Gas Shift (WGS), qui est largement utilisée dans les applications industrielle, utilise des catalyseurs qui sont également actifs pour la réaction de RWGS [7,8]. Principalement deux types de catalyseur WGS/RWGS sont couramment utilisés : soit à base de cuivre à basse température (LTS) et soit à base de fer à haute température (HTS), catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Les catalyseurs à base de fer sont majoritairement utilisés dans la gamme de température 593-723 K. Un catalyseur conventionnel est constitué de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 contenant en poids entre 80-90% de Fe_2O_3 et 8-10% de Cr_2O_3 . La phase active du catalyseur est Fe_3O_4 tandis que Cr_2O_3 est un promoteur de structure qui améliore l'activité intrinsèque du catalyseur et limite le frittage. Ce type de catalyseur est largement utilisé en raison de son faible coût, sa longue durée de vie et sa résistance à l'empoisonnement. Le catalyseur activé est pyrophorique et demande une passivation soignée avant d'être exposé à l'air. Durant le démarrage d'un réacteur industriel, Fe_2O_3 est réduit en Fe_3O_4 par le gaz de synthèse à 573-723 K par la série de réactions suivante (2.3-2.4).



La réduction doit être menée délicatement et la chaleur évacuée afin d'éviter la poursuite de la réduction en Fe_3O_4 . La phase Fe_3O_4 est stable sous certaines conditions ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 > 0,4$ et $\text{CO}_2/\text{CO} > 1,2$). Le catalyseur est stable dans des conditions hydrothermales jusqu'à 673 K et sous 10 % de vapeur. Dans des conditions opératoires normales, la durée de vie espérée du catalyseur est de l'ordre de 1 à 3 ans. Ce catalyseur supporte des milieux réactionnels contenant des sulfures et des chlorures. Toutefois, les sulfures peuvent s'accumuler sous forme de FeS ce qui rend le catalyseur moins actif et moins stable. Comme Cr_2O_3 est très toxique, des études ont été réalisées pour le remplacer partiellement ou totalement toxiques [9]. Bien que plusieurs formulations sans chrome soient en développement, aucune n'est à ce jour utilisée commercialement.

a. Limitation d'utilisation et inconvénients des catalyseurs fer/chrome

Les principales limites du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ sont principalement les suivantes [10] :

- Une faible activité volumique (typiquement à $10000\text{-}15000\text{ h}^{-1}$), ce qui nécessite un lit catalytique de grand volume pour atteindre l'équilibre de conversion de CO.
- Une procédure de réduction du catalyseur très stricte est nécessaire pour éviter une réduction en fer métallique et la formation de carbure de fer qui peuvent catalyser les réactions de Boudouard, de méthanation et de Fischer-Tropsch.
- Le catalyseur est pyrophorique à l'état réduit. Une exposition accidentelle à l'air peut ainsi provoquer une élévation importante de la température.
- Cr^{6+} est toxique et soluble dans l'eau sous une forme très dangereuse pour la santé.

b. Désactivation du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Le principal mécanisme de désactivation des catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est le frittage thermique qui est un processus irréversible. Son ampleur varie en fonction du temps et de la température de fonctionnement. Ce qui impose de limiter la température maximale du lit catalytique à 783 K [9].

Mis à part le frittage thermique, la perte d'activité des catalyseurs à base de fer peut être due au dépôt de carbone. La réaction de RWGS s'effectuant dans des conditions réductrices, Fe_3O_4 est réduit en Fe métallique qui est actif pour la réaction de Boudouard et la méthanation. La réaction de Boudouard forme du coke sur la surface du catalyseur ce qui recouvre la surface externe et bloque les entrées des pores. Par conséquent, l'activité diminue et la perte de charge augmente. Une recherche appropriée de la distribution de la taille des pores et de la forme géométrique des particules de catalyseur peut minimiser de tels effets. La destruction du coke peut être réalisée à 773 K sous une atmosphère de vapeur contenant 1 à 2 % d'oxygène, avec la possibilité de retrouver l'activité initiale du catalyseur [9].

2.3.1 Catalyseur LTS à base de cuivre

Les catalyseurs à base de cuivre, en particulier Cu/ZnO et $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sont utilisés pour les réactions WGS et RWGS à basse température (453-513 K). Il est connu que la forme

active des catalyseurs à base de cuivre est le cuivre métallique [9]. L'activité des catalyseurs à base de cuivre est grandement dépendante de la composition du catalyseur et de la méthode de sa préparation [11, 12]. Il a été démontré que leur activité catalytique est dépendante et de la dispersion du cuivre [11].

a. Limitation d'utilisation et inconvénients

Les principales limites du catalyseur LTS à base de cuivre sont principalement les suivantes [10]:

- Une faible activité volumique (typiquement à $5000-15000 \text{ h}^{-1}$), ce qui nécessite un lit catalytique de grand volume pour atteindre l'équilibre de conversion de CO.
- Le catalyseur est très sensible aux températures au dessus de 553 K, lorsque le phénomène de désactivation par frittage se produit.
- Le catalyseur se désactive facilement de façon irréversible en présence d'eau en phase liquide, ce qui peut arriver durant les phases d'arrêt du procédé ou en cas de panne si de l'eau se condense.
- La pyrophoricité et l'exposition à l'air peuvent augmenter dangereusement la température à l'intérieur du réacteur.
- La désactivation rapide du catalyseur provoquée par une sensibilité élevée aux faibles concentrations de poisons dans l'alimentation du procédé, comme par exemple les composés sulfurés ou chlorés. De simples traces de composés chlorés accélèrent notablement le phénomène de frittage du catalyseur.

b. Désactivation du catalyseur LTS à base de cuivre

En raison du faible point de fusion du cuivre métallique (1356 K), les températures de Tamman et de Huttig [9] du cuivre sont faibles. Lorsqu'il est chauffé au dessus de 573 K, les catalyseurs Cu/ZnO/Al₂O₃ frittent et perdent progressivement leur activité. En fait, le rôle majeur de l'alumine (Al₂O₃) est de retarder le frittage de la phase active. Le mécanisme de frittage thermique du cuivre sous hydrogène à température élevée a été étudié en détail par Tohji et al. [14]. Il conduit à la croissance de petits amas de cuivre et par conséquent à la désactivation du catalyseur [9].

La deuxième cause importante de désactivation de ces catalyseurs est l'empoisonnement par les composés sulfures présents dans les effluents gazeux. A basse température, la thermodynamique favorise la forte adsorption de ces poisons suivant la réaction :



Les sulfures, accumulés à la surface, bloquent l'entrée des pores et les sites actifs ce qui conduit à la désactivation du catalyseur. Pour conserver une activité à long terme il est courant de maintenir la concentration en sulfures dans la phase gaz en dessous de 0,1 ppm. Le ZnO qui compose le catalyseur est introduit pour permettre la formation de sulfure de zinc et de limiter ainsi les réactions avec les petits cristaux de Cu. suivant la réaction



Il existe deux formes de sulfures de zinc, la wurtzite (α -ZnS) et la sphalérite (β -ZnS). La sphalérite qui est la forme la plus stable.

Les composés chlorés tels que HCl forment du chlorure de cuivre dont le point de fusion est bas (703 K) et du chlorure de zinc ZnCl_2 qui possède aussi un bas point de fusion (556 K) suivant les deux réactions :



Leur formation est favorisée thermodynamiquement à basses températures. Afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur, la limite en HCl est fixée à 1 ppb. Contrairement au cas de l'empoisonnement par les sulfures, ZnO offre une faible protection contre l'empoisonnement par les chlorures.

2.4 Principaux résultats bibliographiques sur la stabilité des catalyseurs RWGS

De nombreuses études ont été publiées sur les catalyseurs de la réaction WGS mais peu de travaux ont eu pour objet de les étudier pour la réaction de RWGS. Pour cette réaction, la plupart des études se limitent à la mesure de l'activité catalytique mais très peu traitent de la stabilité des catalyseurs. Une brève bibliographie sur le développement de la stabilité des

catalyseurs des réactions RWGS et WGS est proposée ci-dessous et résumée dans le Tableau 2-1:

Tableau 2-1 Problème des catalyseurs WGS/RWGS pour une utilisation à 723 K

	T (K)	Pyrophorique	S tolérant	Problème
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	453-513	Oui	0,1 ppm	Frittage
Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	623-723	Oui	1000 ppm	Dépôt de carbone
Pt/CeO ₂	573-673	Non	n/d	Frittage, Dépôt de carbone
ZnAl ₂ O ₄	873-980	Non	n/d	Pas assez actif

2.4.1 *Catalyseur à base de fer*

A la fin des années 80, le groupe Sud-Chemie Inc. a développé et introduit sur le marché un catalyseur fer-chrome avec du cuivre en tant qu'additif. Ce catalyseur est très électif vis à vis des réactions FTS en fonctionnement industriel [9]. La présence de cuivre ne permet pas la dissociation de la liaison C-O, ce qui évite la formation de carbure de fer et empêche ainsi l'hydrogénation du carbone adsorbé et facilite sa désorption en CO [9].

En tant qu'additif, l'oxyde d'aluminium empêche le frittage des cristaux d'oxydes de fer. Concernant l'effet d'additif du cuivre, son efficacité est fortement dépendante de la méthode de préparation. Les catalyseurs Fe/Cu/Al préparés par une méthode en une seule étape (coprécipitation simultanée des trois hydroxydes) présentent une meilleure conversion du CO que ceux préparés par une méthode en deux étapes (coprécipitation du fer et de l'aluminium suivie par l'imprégnation du cuivre sur le précipité) [13]. La raison de cette meilleure performance est probablement la stabilisation contre l'effet de frittage [13].

2.4.2 *Catalyseur à base de cuivre*

La principale cause de désactivation de ces catalyseurs est le frittage à haute température. Chen et al. [15] ont rapporté que l'ajout de fer dans les catalyseurs Cu/Al₂O₃ et Cu/ZnO/Al₂O₃ peut améliorer leur stabilité thermique pour une utilisation à 873 K pendant au moins 120 heures dans les conditions de la réaction de RWGS. Cette performance serait due à l'additif de texture contre le frittage des atomes.

Chen et al. [28] rapportent que le fer en tant qu'additif inhibe le frittage des particules de cuivre et l'oxydation de la surface de cuivre durant la réaction de RWGS, ce qui a pour effet d'améliorer l'activité et la stabilité. L'interaction entre le cuivre et le fer a été décrite à

l'échelle atomique. Il apparaît que CuFe_2O_4 , un oxyde de type spinelle, se forme en mélangeant CuO et Fe_2O_3 à $T > 823 \text{ K}$ [16-18]. Dong et al. ont étudié la transformation de la phase $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ à différentes températures et rapportent que la température de calcination peut influencer l'intensité de l'interaction entre Cu et Fe [15].

2.4.3 *Catalyseur Pt/CeO₂*

NexTech Materials a développé un catalyseur Pt/CeO_2 qui a déjà été étudié pour la réaction de WGS à haute température [19]. Ce catalyseur n'est pas pyrophorique et présente une bonne activité : elle est supérieure à celle des catalyseurs usuels de la réaction WGS dans la gamme de température 573-673 K.

Goguet et al. [20] ont étudié la désactivation d'un catalyseur 2% Pt/CeO_2 dans les conditions de la réaction de RWGS à 673 K. Ils notent qu'un dépôt de carbone est responsable de la désactivation du catalyseur sans mise en évidence du frittage du métal [20].

L'ajout de zirconium améliore (a) la stabilité thermique contre le frittage, (b) la capacité à stocker l'oxygène et (c) l'activité des cristaux de cérium pour la réaction WGS. Différentes phases tétraogonales avec des degrés de stabilité variés peuvent se former en fonction (a) du niveau de dopage en Zr , (b) de la méthode de préparation, (c) de la taille des cristaux et (d) de la forme du catalyseur [9].

Des catalyseurs à base de platine sur support cérium – TiO_2 modifié ont montré une meilleure stabilité thermique comparée à Pt/TiO_2 . Il apparaît que le frittage du platine est la cause de la désactivation des catalyseurs à base de Pt/TiO_2 . Lorsque Re ou Sn sont utilisés en tant qu'additif, la résistance au frittage est améliorée [21]. Les catalyseurs à base de $\text{Pt-Re}/\text{TiO}_2$ sont plus actifs que Pt/TiO_2 et ne montrent pas de désactivation. Il semble que la molécule de CO est adsorbée plus fortement sur le platine dans $\text{Pt-Re}/\text{TiO}_2$ que dans Pt/TiO_2 ce qui paraît favorable à sa conversion en CO_2 .

2.4.4 *Autres Catalyseurs*

Park et al. [22] ont étudié les catalyseurs à base de $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ pour la réaction de RWGS à 873 K. Ces catalyseurs montrent une meilleure conversion du CO_2 que les catalyseurs à base de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ et une bonne stabilité sans formation de dépôt de carbone lors d'un essai d'une durée de 120 h et une vitesse spatiale horaire (GHSV) de 150000 h^{-1} .

Joo et al. [23] ont étudié des catalyseurs à base de ZnAl_2O_4 dans la gamme de température 673-973 K. Ces catalyseurs sont stables même à haute température et leur activité permet d'atteindre l'équilibre réactionnel pour des températures au dessus de 873 K. L'activité des catalyseurs à base de ZnAl_2O_4 est stable durant 100 h à 873 K et une GHSV de 150000 h^{-1} .

2.5 Mécanisme de la réaction WGS/RWGS

Le mécanisme de la réaction WGS a été étudié en détail depuis plusieurs décennies. Bien qu'il soit établi que le mécanisme redox prévaut pour les catalyseurs fer-chrome à haute température, des zones d'ombre importantes demeurent sur le déroulement du mécanisme à basse température sur les catalyseurs Cu-ZnO et ceux à base de métaux précieux [11]. Un débat existe dans la littérature sur les détails des mécanismes WGS et RWGS. Plusieurs publications rapportent que le mécanisme utilisant le formol comme intermédiaire est le mécanisme de la réaction de RWGS sur les catalyseurs à base de Cu/ Al_2O_3 [26], Cu/ SiO_2 [27] and Pt/ CeO_2 [20,29]. D'autres publications rapportent que le mécanisme redox est celui de la réaction de RWGS sur les catalyseurs à base de Cu/ZnO/ Al_2O_3 [30], Cu, Au [26].

Quatre mécanismes particuliers ont été suggérés : 1) le mécanisme redox, 2) le mécanisme « associative formate », 3) le mécanisme associé et 4) le mécanisme avec le carbonate comme intermédiaire [24].

Selon le mécanisme redox pour la réaction WGS, la molécule de CO est adsorbée sur les sites du métal réduit et réagit avec un atome d'oxygène provenant du support pour former une molécule de CO_2 . Ensuite, le support réduit est ré-oxydé par une molécule d'eau ce qui produit du dihydrogène. Dans le mécanisme « formate associatif », l'eau adsorbée se dissocie en un groupe hydroxyle adsorbé et un atome d'hydrogène adsorbé. Le groupe hydroxyle se combine ensuite avec une molécule de CO adsorbée pour former une molécule de formol adsorbée, qui peut éventuellement se décomposer en une molécule de dioxyde de carbone et un atome d'hydrogène. Dans le mécanisme « associatif », la molécule d'eau adsorbée se dissocie en un groupe OH adsorbé et un atome d'hydrogène. L'hydroxyle oxyde ensuite une molécule de CO adsorbée ce qui produit une molécule de CO_2 adsorbée et un atome d'hydrogène. En plus des mécanismes redox et « associative », des chercheurs ont proposé un mécanisme qui passe par la formation d'un carbonate en tant qu'intermédiaire.

Burch [25] a publié une étude détaillée proposant un “mécanisme universel” pour la réaction WGS qui intègre aussi bien le mécanisme redox que le mécanisme « associative formate » dans un seul modèle. L’intérêt de ce modèle est souligné par Ratnasamy et Wagner [9]. Cependant, d’autres publications affirment qu’aucun mécanisme unique peut expliquer tous les détails observés expérimentalement. En revanche, différents mécanismes peuvent prévaloir sur le même catalyseur à différentes pressions partielles de réactif et à différentes températures [10].

Callaghan [24, 31] a développé un modèle micro-cinétique en utilisant les étapes élémentaires réversibles pour déterminer les mécanismes de la réaction WGS sur des surfaces métalliques de Cu, Fe, Ni. En utilisant une analyse des chemins réactionnels, le modèle micro-cinétique peut être simplifié et réduit en appliquant les approximations du quasi-équilibre et de l’état quasi-stationnaire. La cinétique de la réaction WGS sur le cuivre est dominée par trois chemins réactionnels : le chemin réactionnel associatif et celui utilisant le formol comme intermédiaire, qui sont tous les deux dominants aux basses températures, et le chemin réactionnel redox qui est dominant aux hautes températures.

Références bibliographiques

- [1] Bustamante F, Enick RM, Cugini AV, Killmeyer RP, Howard BH, Rothenberger KS, Ciocco MV, Morreale BD, Chattopadhyay S, Shi S. High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction. Wiley InterScience. *AIChE J.* 2004;50(5):1028-41.
- [2] Joo OS, Jung KD, Moon I, Rozovskii AY, Lin GI, Han SH, Uhm SJ. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE Process). *Ind Eng Chem Res.* 1999;38:1808-12.
- [3] Zubrin R, Frankie B, Kito T. Mars In-Situ Resource Utilization Based on the Reverse Water Gas Shift: Experiments and Mission Applications. AIAA 97-2767. http://svn.developspace.net/svn/minmars/users/paul/c2h4/RWGS_Ethylene_in-situ.pdf [consulté en juillet 2012].
- [4] Centi G, Perathoner S. Heterogeneous catalytic reactions with CO₂: Status and perspectives. *Stud Surf Sci Catal.* 2004;153:1-8.
- [5] Halmann MM. Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Methods for Recycling CO₂ into Useful Products. CRC Presse. 1993.
- [6] Lee S. Handbook of Alternative Fuel Technologies. CRC Press. 2007.
- [7] Centi G, Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal Today.* 2009;148:191-205.
- [8] Joo OS, Jung KD, Jung Y. Camere Process for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Stud Surf Sci Catal.* 2004;153:67-72.
- [9] Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. *Catal Rev.* 2009;51:325-440.
- [10] Spivey JJ. Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. Elsevier, The Netherlands. 2011.
- [11] Hadden RA, Lambert PJ, Ranson C. Relationship between the copper surface area and the activity of CuO/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts. *Appl Catal A-Gen.* 1995;122:1-4.
- [12] Uchida H, Isogai N, Oba M, Hasegawa T. The zinc oxide-copper catalyst for carbon monoxide shift conversion. I. The dependency of the catalyst activity on the chemical composition of the catalyst. *Bull Chem Soc Japan.* 1967;40:1981-6.
- [13] Natesakhawat S, Wang X, Zhang L, Ozkan US. Development of chromium-free, iron-based catalysts for high Temperature water gas shift reaction. *J Mol Catalysis A: Chemical.* 2006;260:82-94.
- [14] Tohji K, Udagawa Y, Hizushima T, Vina A. The structure of the Cu-ZnO catalysts by an in-situ EXAFS study. *J Phys Chem.* 1985 ;89(26) :5671-6.
- [15] Chen CS, Cheng WH, Lin SS. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high Temperature reverse water gas shift reaction. *Appl Catal A-Gen.* 2004;257:97-106.
- [16] Goya GF, Rechenberg HR. Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite. *J Appl Phys.* 1998;84(2):1101-8.
- [17] Zhao TR, Hasegawa M, Takei H. Phase equilibrium of the Cu-Fe-O system under Ar, CO₂ and Ar+0.5% O₂ atmospheres during CuFeO₂ single-crystal growth. *J Mater Sci.* 1996;31:5657-63.

- [18] Shangguan WF, Teraoka Y, Kawaga S. Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate. *Appl Catal B*. 1998;16-149.
- [19] Swartz SL, Seabaugh MM, Holt CT, Dawson WJ. Fuel processing catalysts based on nanoscale ceria. *Fuel Cell Bull*. 2001;4(30):7-10.
- [20] Goguet A, Meunier F, Breen JP, Burch R, Petch MI, Faur Ghenciu A. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO₂ catalyst during reverse water gas shift (RWGS) réaction. *J Catal*. 2004;226:382-92.
- [21] Azzam KG, Babich IV, Seshan K, Lefferts L. A bifunctional catalyst for the single-stage water-gas shift réaction in fuel cell applications. Part 2. Roles of the support and promoter on catalyst activity and stability. *J Catal*. 2007;251(1):163-71.
- [22] Park SW, Joo OS, Jung KD, Kim H, Han SH. ZnO/Cr₂O₃ catalyst for reverse-water-gas-shift réaction of CAMERE process. *Korean J Chem Eng*. 2000;17(6):719-22.
- [23] Joo OS, Park SW, Jung KD, Kim H, Han SH. Development of ZnO/Al₂O₃ catalyst for reverse-water-gas-shift réaction of CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift réaction) process. *Appl Catal A-Gen*. 2001;211(1):81-90.
- [24] Callaghan C. Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Réaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach. Worcester Polytechnic Institute [Thesis]. 2006.
- [25] Burch R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift réaction: activity, structure and réaction mechanism. *Phys Chem Chem Phys*. 2006;8:5483-500.
- [26] Chen CS. Study of the mechanism of CO formation. *Catalyst Letters*. 2002;83:3-4.
- [27] Chen CS, Cheng WH, Lin SS. Study of reverse water gas shift réaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst. *Appl Catal A-Gen*. 2003;238:55-67.
- [28] Chen CS, Cheng WH, Lin SS. Enhanced activity and stability of a Cu/SiO₂ catalyst for the reverse water gas shift réaction by an iron promoter. *Chem Commun*. 2001:1770-1.
- [29] Bunluesin T, Gorte RJ, Graham GW. Studies of the water-gas-shift réaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh : Implications for oxygen-storage properties. *Appl Catal B : Environ*. 1998;15:107-114.
- [30] Gines MJL, Amadeo N, Laborde M, Apesteguia CR. Activity and Structure-sensitivity of the Water-gas Shift Réaction over Cu-Zn-Al Mixed Oxide Catalysts. *Appl Catal A-Gen*. 1995;131:283-95.
- [31] Callaghan C, Fishtik I, Datta R, Carpenter M, Chmielewski M, Lugo A. An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper. *Surf Sci*. 2003;541:21-30.

CHAPITRE 3 :

Analyse micro-cinétique de la réaction de RWGS

Ce chapitre est consacré à la modélisation de la micro-cinétique de la RWGS. Nous présentons d'abord les bases théoriques de la méthode utilisée puis le modèle de micro-cinétique retenu. Les résultats de simulation font retenir deux additifs prometteurs, le cuivre et surtout l'argent.

3.1 Introduction à la modélisation micro-cinétique

Les réactions catalytiques hétérogènes occupent une place importante dans de nombreux procédés. Idéalement, il faudrait que le choix du catalyseur soit supporté par une approche de conception. Celle-ci est possible dans la mesure où les barrières d'énergie des réactions catalytiques élémentaires sont connues ou estimées [1]. En effet, les vitesses des réactions globales dépendent de façon exponentielle des barrières des réactions élémentaires contrôlant le procédé catalytique.

Durant une grande partie du 20^e siècle, le principal but des modèles cinétiques était de quantifier des données expérimentales pour l'analyse et la conception des réacteurs chimiques. Dans cette optique, la catalyse hétérogène était abordée en proposant une équation de la vitesse de la réaction globale puis en ajustant les paramètres pour approcher les données expérimentales [2].

Ces dernières années, des avancées dans l'étude des réactions superficielles et en chimie physique ont permis d'accorder plus d'attention à la signification des constantes de vitesse et aux fondements de la catalyse [2]. Les analyses micro-cinétiques intègrent des modélisations détaillées des étapes élémentaires des réactions globales. Cette nouvelle approche donne une vision affinée sur les paramètres importants d'un système catalytique et permet d'identifier les moyens possibles pour améliorer le catalyseur. L'intégration dans le modèle de toutes les informations expérimentales est un point essentiel car cela conditionne totalement la pertinence des résultats.

Avec l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul des ordinateurs et le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est désormais possible de calculer avec une assez bonne précision les paramètres cinétiques des réactions élémentaires. Néanmoins, les procédés complexes de l'industrie peuvent impliquer des centaines de réactions élémentaires, chacune nécessitant d'être étudiée pour différentes conditions de recouvrement et de structure superficielle. Le challenge principal est de réussir un compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul. Les méthodes les plus simples et les moins exigeantes en temps de calcul sont donc à préférer. Par conséquent, les paramètres d'un modèle micro-cinétique sont encore habituellement tirés d'expériences ou estimés à l'aide de méthodes semi-empiriques. Cependant, chaque approche a ses limites, ce qui rend le développement des modèles prédictifs de micro-cinétique difficile.

3.1.1 *Méthodologie retenue*

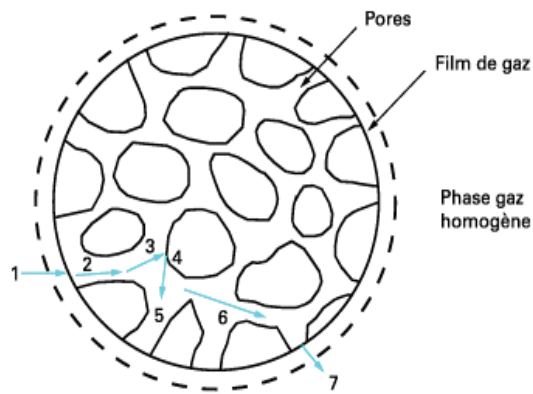
Vlachos et ses collaborateurs ont proposé une approche théorique hybride pour développer un modèle prédictif des réactions superficielles [3]. Cette approche consiste en une combinaison de techniques semi-empiriques, telles que le calcul de la chaleur de chimisorption basée sur la méthode DFT et la méthode UBI-QEP. La théorie de l'état de transition (TST) est utilisée en complément pour estimer un ordre de grandeur des facteurs pré-exponentiels.

Dans cette étude, nous utiliserons cette approche de la micro-cinétique pour la réaction de RWGS afin de développer le catalyseur. Les méthodes UBI-QEP et TST sont présentées en détail dans la partie 3.4.

3.2 Cycle catalytique hétérogène et adsorption

En catalyse hétérogène, les réactifs et la chaleur sont échangées entre des phases pour effectuer la réaction catalytique. Le catalyseur est solide et le milieu des réactifs est la phase gazeuse dans cette étude. La réaction se produise à l'interface solide-gaz donc une grande surface spécifique est un facteur important pour favoriser les phénomènes de transport des matières et de transfert de la chaleur [4] : elle atteint des valeurs de 50 à 1000 m²/g,

La réaction catalytique hétérogène est constituée de processus chimiques et de processus physiques de transfert de matière. Le cycle catalytique comporte sept étapes (*cf.* Figure 3-1). Les étapes (1) et (7) correspondent à des processus physiques de « diffusion externe ». Les étapes (2) et (6) correspondent à des processus physiques de « diffusion interne ». Les étapes (3), (4) et (5) correspondent à des processus chimiques de « réaction surfacique ». En régime permanent, la vitesse de la réaction globale est contrôlée par le processus le plus lent. Cela permet de déterminer d'une cinétique de réaction chimique, à partir de la mesure de la vitesse globale.



- 1) Diffusion des réactifs à travers la couche gazeuse vers un grain de catalyseur.
- 2) Diffusion des réactifs dans les pores du grain.
- 3) Adsorption des réactifs sur le site actif de catalyseur.
- 4) Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 5) Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 6) Diffusion des produits dans les pores jusqu'à la frontière du grain.
- 7) Diffusion des produits à travers la couche gazeuse qui entoure le grain.

Figure 3-1 : Cycle de réaction catalytique hétérogène [4]

Les réactions de catalyse hétérogène pourront donc être limitées par le transport de matière. Lorsqu'un processus de diffusion, soit externe ou interne, est l'étape limitante, la vitesse de réaction globale est dite contrôlée par une limitation diffusionnelle. La réaction de RWGS étant endothermique, des limitations par le transfert de la chaleur entre la phase gazeuse et la surface sont possibles : la température de la surface est alors plus faible que la température de la phase fluide. Ces différences de température, parfois très élevées peuvent affecter très fortement la vitesse de la réaction, contrôlant la vitesse apparente.

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide, des atomes ou des molécules sont retenues par l'énergie potentielle créée par des atomes métalliques à la surface du catalyseur. Ce phénomène est appelé adsorption. On distingue deux modes d'adsorption :

- Physisorption – elle est une interaction faible, sans liaison chimique entre le gaz adsorbé et la surface du catalyseur : par exemple, énergie de liaison de type Van der Waals.
- Chimisorption – il s'agit de la formation des liaisons chimiques entre les molécules et les sites actifs de surface, de types identiques à celles des liaisons chimiques dans les molécules. L'adsorption chimique d'au moins l'un des réactifs est une condition nécessaire de l'activité catalytique [4]. On distingue deux types de chimisorptions : associative et dissociative.

Les énergies d'adsorption peuvent être caractérisées par leur énergie potentielle interatomique qui dépend généralement de la distance entre des atomes. Les courbes d'énergie potentielle d'une molécule diatomique X_2 sont présentées sur la figure 3-2. Initialement loin de la surface, la molécule X_2 interagit avec la surface par des forces de types Van der Waals

conduisant à un état précurseur adsorbé de type physisorption. Si la molécule adsorbée peut réarranger sa configuration électronique, par exemple par l'interaction avec les électrons des orbitaux s, p et d des sites superficiels, une transformation se produit donnant l'adsorption chimique, dépendant de la force de la liaison chimique adsorbat/site superficiel. La barrière d'activation entre la physisorption et la chimisorption associative est généralement faible.

Si la molécule chimisorbée s'approche plus de la surface, la force répulsive est plus grande. Cependant, si la molécule chimisorbée peut encore réarranger sa structure des électrons en interaction avec plusieurs sites de la surface, elle peut être dissociée en deux atomes chimisorbés et l'interaction devient une chimisorption dissociative. En prenant comme exemple la chimisorption dissociative de l'hydrogène, H_2 sur des particules métalliques, l'énergie d'interaction entre atome métal et les atomes d'hydrogène doit être assez élevée pour dissocier la liaison H-H dont l'énergie de liaison est de 435 kJ/mol.

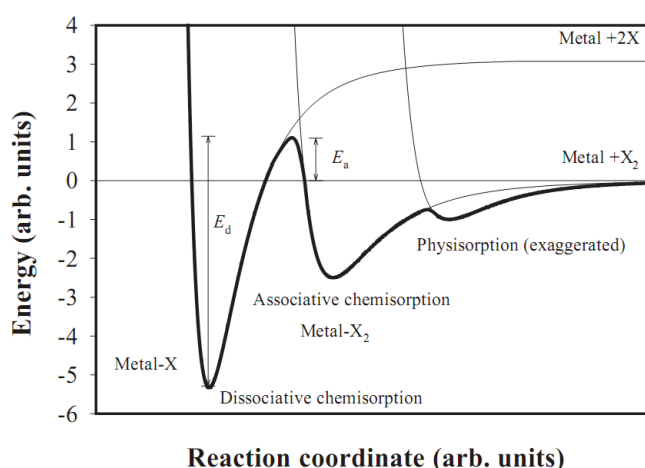


Figure 3-2: Diagramme d'énergie potentielle des types de réactions d'une molécule approchant une surface métallique [5]

Lennard-Jones [5] ont mis en évidence les deux principales méthodes pour savoir si une molécule s'adsorbe de façon moléculaire ou dissociée. La première consiste à comparer les énergies entre l'état moléculaire et l'état dissocié pour déterminer l'état le plus stable. La seconde consiste à considérer la barrière de la dissociation. Si elle se situe entre le point zéro d'énergie de la molécule incidente, alors toutes les molécules incidentes pourront virtuellement dépasser cette barrière. Cependant, si elle se situe sous le point zéro d'énergie, seulement une fraction des molécules pourra facilement dépasser la barrière et se dissocier. Le modèle de Lennard-Jones explique qu'une molécule peut facilement se dissocier sur un métal appartenant à la partie gauche du Tableau périodique.

3.3 Energie de chimisorption

La chimisorption des molécules constitue une étape clé de la catalyse hétérogène [5]. Des corrélations entre activité catalytique et propriétés d'adsorption sont donc attendues. Si l'interaction est trop faible, le réactif ne réussira pas à se lier à la surface donnant un faible recouvrement en réactif et ainsi une activité catalytique faible. Si l'interaction est trop forte, le recouvrement du réactif est élevé ce qui peut empêcher l'adsorption d'un second réactif et l'activité est également faible.

La compréhension des modes d'absorption des réactifs et produit est indispensable pour comprendre les réactions à la surface des catalyseurs. Si nous pouvons savoir quels sont les paramètres qui font qu'une surface est un bon catalyseur pour une réaction chimique donnée, alors le chemin à suivre pour obtenir des catalyseurs plus performants peut être envisagé. Dans la suite de ce chapitre, nous considérons l'énergie de chimisorption des gaz impliqués dans la réaction de RWGS (CO_2 , H_2 et CO) sur des métaux (principalement du Fe), des alliages et des métaux déposés sur des supports en oxyde.

3.3.1 *Facteurs en énergie de chimisorption*

L'activité catalytique des métaux dépend de facteurs électronique et géométrique [6]. Les métaux de transition ont une structure électronique de bande d avec des trous d'électrons. Leur activité catalytique est reliée à leur structure électronique à savoir, nombre de trous dans la bande d, caractère métallique de la liaison entre atomes du métal. Pour une série de métaux de transition, l'activité catalytique chute brusquement lorsque la bande d se remplit d'électrons. La liaison devient plus forte au fur et à mesure que nous nous déplaçons vers la gauche du Tableau périodique [6].

L'effet additionnel de la structure de la surface sur la réactivité des surfaces de métaux de transition est de nature purement géométrique. Les différentes faces cristallines d'un cristal métallique montrent souvent des activités catalytiques différentes. Par exemple, la surface irrégulière du Ru a une barrière d'énergie plus basse pour la dissociation que la surface compacte (0001). Les surfaces irrégulières avec peu d'atomes coordonnés attachent plus fortement les molécules adsorbées et elles ont des barrières d'énergie plus basses pour la dissociation que les surfaces avec des nombres de coordination élevés [6].

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	----	VIIIB	----	IB	IIB
3d	Sc 4s ² 3d ¹	Ti 4s ² 3d ²	V 4s ² 3d ³	Cr 4s ¹ 3d ⁵	Mn 4s ² 3d ⁵	Fe 4s ² 3d ⁶	Co 4s ² 3d ⁷	Ni 4s ² 3d ⁸	Cu 4s ¹ 3d ¹⁰	Zn 4s ² 3d ¹⁰
4d	Y 5s ² 4d ¹	Zr 5s ² 4d ²	Nb 5s ¹ 4d ⁴	Mo 5s ¹ 4d ⁵	Tc 5s ² 4d ⁵	Ru 5s ¹ 4d ⁷	Rh 5s ¹ 4d ⁸	Pd 4d ¹⁰	Ag 5s ¹ 4d ¹⁰	Cd 5s ² 4d ¹⁰
5d		Hf 6s ² 5d ²	Ta 6s ² 5d ³	W 6s ² 5d ⁴	Re 6s ² 5d ⁵	Os 6s ² 5d ⁶	Ir 6s ² 5d ⁷	Pt 6s ¹ 5d ⁹	Au 6s ¹ 5d ¹⁰	Hg 6s ² 5d ¹⁰

Figure 3-3: Configuration d'électrons des métaux transitions 3d-5d

La réactivité d'un métal donné peut varier sensiblement dans le cas d'un alliage avec un autre métal [7]. L'effet des alliages peut aussi s'expliquer en termes de déplacement de bandes d [6]. La spectroscopie UV (UPS) et ESCA ont montré que non seulement la bande d mais aussi sa forme peut changer en cas d'alliage [7].

3.3.2 *Chimisorption de CO*

L'adsorption du CO sur des surfaces métalliques monocristalline a été largement étudiée. Il a été démontré que l'énergie d'activation pour la dissociation du monoxyde de carbone à la surface d'un métal de transition est corrélée linéairement à l'énergie d'adsorption [8,9].

Selon la surface métallique, le monoxyde de carbone peut être adsorbé sous forme moléculaire ou sous forme dissociée. Dans certaines situations, les deux possibilités coexistent, en particulier sur les surfaces planes dans certaines gammes de température. Sur les surfaces de métaux appartenant à la partie gauche du tableau périodique (Na, Ca, Ti, terres rares) l'adsorption est toujours dissociative, conduisant à la formation de carbone adsorbé et d'atomes d'oxygène. Au contraire, sur les surfaces de métaux appartenant à la partie droite du tableau périodique (Cu, Ag, Au), l'adsorption est majoritairement moléculaire. Dans ce cas, la force de l'interaction entre la molécule de CO et le métal est aussi beaucoup plus faible donc la liaison M-CO peut facilement se rompre et la molécule de CO être désorbée en augmentant la température [5].

Le CO s'adsorbe beaucoup plus fortement sur les sites ayant un faible nombre de coordination, comme par exemple sur les défauts de surface [5]. Gijzeman et al. (1984) [10] ainsi que Doyen et Ertl (1974) [11] ont établi le classement suivant pour l'énergie d'adsorption de CO en fonction de la nature de différentes surfaces de Ni et Cu : face(110) > face(100) > face(111). Ce classement de l'énergie d'adsorption de CO est le même que celui

de la rugosité de la surface. La face (110) est la plus rugueuse et la plus compacte alors que la face (111) est la plus régulière. Certaines valeurs expérimentales d'énergie d'adsorption de CO sont présentées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Energie d'absorption de CO sur différents catalyseurs

Elément	Q _{M-CO} (kJ/mol)		Méthode [Réf.]
	Exp. LC*	Exp. HC*	
Ir	225		FTIR [35]
Pt	206		FTIR [12]
Pt/Al ₂ O ₃	150		[13]
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	145		[13]
Pt/Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	130		[13]
Ru(001)	160		TPD [14]
Ru(1010)	150	100	TPD [15]
Rh	165		TREELS [12]
Ni	153		FTIR [12]
Pd	126		TDS [12]
Fe	120	78	[16]
Cu	82	57	FTIR [17]
Cu(110)	82		[11]
Cu(100)	77		[11]
Cu(111)	69		[11]
Au	74		FTIR [12]
Ag	27		TDS [12]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	68	50	TPD [19]
4.5% Ru/TiO ₂	130		Calorimètre [20]
3.5% Ru/Al ₂ O ₃	175	115	FTIR [21]
Fe/Al ₂ O ₃	105	79	AEIR [16]
Cu(111)/Fe	70		[18]
Cu(110)	55	30	[22]
Ni(111)	134	134	[22]
Cu(110)/Ni	62		AES[22] ; low Ni content
Cu(110)/Ni	75		AES[22] ; high Ni content

*LC : la faible concentration de CO, HC : la forte concentration de CO.

L'ordre des énergies d'adsorption mesurées expérimentalement sur différents métaux de transition est le suivant :

$$\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$$

Pour ce qui est de l'effet d'alliage, l'énergie d'adsorption de CO sur l'alliage Cu(111)-Fe est de 70 kJ/mol, elle est inférieure à celle sur le fer pur mais proche de celle sur le cuivre pur Cu(111) [18]. Gijzeman et al. [22] ont étudié l'adsorption de CO sur des alliages Cu-Ni et déterminé l'ordre de l'énergie d'adsorption de CO sur les catalyseurs considérés :



D'après la tendance de l'énergie d'adsorption de CO en fonction du métal, déterminée dans cette partie, le groupe IB (Cu, Ag, Au) serait intéressant pour être utilisé en tant qu'additif sur un catalyseur à base de fer afin d'éviter la dissociation de CO et favoriser sa désorption.

3.4 Approches théoriques pour estimer la vitesse des réactions superficielles

3.4.1 *Théorie de l'état de transition*

La théorie de l'état de transition (TST), telle que développée en 1935 par Eyring, Evans et Polanyi, permet de calculer la vitesse d'une réaction élémentaire en séparant l'espace de calcul en deux régions appelées région des réactifs (R) et région des produits (P). La région des réactifs définit la région dans lequel le système se trouve avant la réaction. La réaction passe par la formation d'un complexe activé ($R^\#$) à l'état de transition, situé au maximum de la barrière d'énergie entre les régions des réactifs et des produits. La vitesse de la réaction en fonction de la température, basée sur la théorie de l'état de transition, est exprimée par l'équation d'Eyring :

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\#}{RT}\right). \quad (3.1)$$

Avec k_{TST} qui est la constante de vitesse de la réaction [s^{-1}], k_B la constante de Boltzmann [$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$], T la température [K], h la constante de Planck [$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$], G l'enthalpie libre d'activation [J/mol], R la constante universelle des gaz parfaits [$8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$].

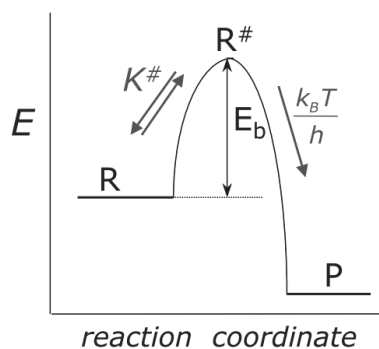


Figure 3-4: Etat de transition [23]

Cette équation peut être réarrangée, en équation (3.3), en forme similaire à l'équation d'Arrhenius :

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\#}{q} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right). \quad (3.2)$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\#}{q}. \quad (3.3)$$

Avec $q^\#$ qui est la fonction de partition à l'état de transition, q la fonction de partition du/des réactifs, E l'énergie d'activation [J/mol]. En comparant avec l'équation d'Arrhenius, l'ordre de grandeur des facteurs pré-exponentiels est déterminé à partir de l'équation (3.3).

3.4.2 *Fonction de partition*

La fonction de partition, q , permet de faire le lien entre les propriétés microscopiques des molécules individuelles et les propriétés macroscopiques d'un système contenant un grand nombre de molécules [24]. La fonction de partition se factorise en termes liés aux énergies disponibles à la molécule en particulier de translation, rotation et vibration dans le cas des réactions chimiques:

$$q = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}}. \quad (3.4)$$

a. Fonction de partition de translation

Les expressions des fonctions de partition de translation d'une molécule gazeuse pour chaque degré de liberté et pour l'ensemble des trois dimensions sont présentées ci-dessous :

$$q_{\text{trans,1D}} = l \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h} . \quad (3.5)$$

$$q_{\text{trans,3D}} = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} . \quad (3.6)$$

Avec l qui es la distance de mouvement [m], k_B la constante de Boltzmann [$1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K], h la constante de Planck [$6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s], m la masse moléculaire [kg], V le volume d'une molécule gazeuse [m^3] (calculé par $V = k_B T / P$), P la pression [Pa] et T la température [K]. L'ordre de grandeur de la fonction de partition de translation est de 10^8 cm^{-1} .

b. Fonction de partition de rotation

La fonction de partition de rotation pour une molécule diatomique ou une molécule linéaire (CO_2 , H_2 et CO) est :

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma} . \quad (3.7)$$

Avec σ qui est le facteur de symétrie et I le moment d'inertie [$\text{kg} \cdot \text{m}^2$], I est calculé par $I = \mu r^2$, μ étant la masse réduite [kg] et r est la distance des centres de masse [m]. La masse réduite est obtenue en fonction des masses des atomes dans la molécule diatomique, m_1 et m_2 [kg] :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} . \quad (3.8)$$

La fonction de partition de rotation pour une molécule non-linéaire en trois dimensions, avec les moments d'inertie I_A , I_B et I_C selon les trois axes principaux est :

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\pi I_A I_B I_C} . \quad (3.9)$$

L'ordre de grandeur de la fonction de partition de rotation est de 10.

c. Fonction de partition de vibration

La fonction de partition de vibration, relative au minimum de la courbe d'énergie potentielle de chaque degré de liberté avec la fréquence de vibration ν [m^{-1}], est :

$$q_{\text{vib}} = \frac{\exp\left(\frac{-h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right)}. \quad (3.10)$$

Dans le cas d'une espèce adsorbée, la molécule vibre parallèlement et orthogonalement à la surface [25].

$$q_{\text{vib}} = \frac{\exp\left(\frac{-hc\omega_{\perp}}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-hc\omega_{\perp}}{k_B T}\right)} \cdot \frac{\exp\left(\frac{-hc\omega_{\parallel}}{k_B T}\right)}{\left(1 - \exp\left(\frac{-hc\omega_{\parallel}}{k_B T}\right)\right)^2}. \quad (3.11)$$

Avec ω_{\perp} qui est la fréquence de vibration orthogonale à la surface [m^{-1}], ω_{\parallel} la fréquence de vibration parallèle à la surface [m^{-1}] et c la vitesse de la lumière [$3 \cdot 10^8$ m/s]. L'ordre de grandeur de la fonction de partition de vibration est 1.

3.4.3 Méthode UBI-QEP pour estimer des énergies d'adsorption

La méthode UBI-QEP (Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential) est une méthode semi-empirique, basée sur la thermodynamique, pour calculer les énergies de chimisorption et les énergies des réactions superficielles. Elle est développée à partir du modèle « bond-order conversation-Morse potential (BOC-MP) » qui a été construit et développé par Shustorovich et al. [26]. La méthode UBI-QEP requiert comme données d'entrée la chaleur d'absorption par élément et l'énergie de liaison moléculaire en phase gazeuse. Les chaleurs d'adsorption moléculaires déterminées expérimentalement peuvent être utilisées directement. Typiquement, la précision des valeurs calculées de la chaleur d'adsorption et de la barrière d'énergie d'activation serait de l'ordre de 4-13 kJ/mol [26]. La méthode UBI-QEP est fondée sur deux postulats importants :

- Le potentiel d'interaction entre les deux atomes possède une symétrie sphérique car il ne dépend que de la distance entre les deux atomes.
- Le potentiel d'interaction entre les deux atomes est exprimé par une fonction polynomiale d'une variable exponentielle appelée index de liaison.

Les calculs réalisés dans cette étude prennent en compte un recouvrement faible proche de zéro. L'effet du recouvrement peut toutefois être pris en compte pour calculer des valeurs plus précises. Tous les formalismes présentés ci-dessous sont tirés de [26].

a. Energie de chimisorption d'un atome

L'énergie de chimisorption de l'atome A (Q_A) sur un site avec un nombre de coordination n est :

$$Q_A = Q_{0A} \left(2 - \frac{1}{n} \right). \quad (3.12)$$

Avec Q_{0A} l'énergie de chimisorption de l'atome A indépendant de la géométrie de la surface [kJ/mol], n est le nombre de coordination.

b. Energie de chimisorption d'une molécule

L'énergie de chimisorption pour une molécule diatomique ou polyatomique est basée sur le type d'interaction : l'interaction faible, l'interaction forte et l'interaction modérée.

Pour le cas d'énergie d'interaction faible, l'énergie de chimisorption pour la mono-coordination de l'atome A est calculée par :

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A} / n + D_{AB}}. \quad (3.13)$$

L'énergie de chimisorption pour la di-coordination d'une molécule homonucléaire diatomique (A-A) est calculée par :

$$Q_{A2} = \frac{9Q_{0A}^2}{(6Q_{0A} + 16D_{A2})}, \quad (3.14)$$

Avec D_{AB} qui est l'énergie de liaison en phase gazeuse [kJ/mol] et Q_{0A} qui est l'énergie d'interaction entre un atome du métal et un atome A [kJ/mol].

Pour le cas d'énergie d'interaction modérée, l'énergie de chimisorption pour la mono-coordination par l'atome A est calculée par :

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A}/n + D_{AB}} + \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \right). \quad (3.15)$$

Pour le cas d'énergie d'interaction forte, l'énergie de chimisorption pour la mono-coordination par l'atome A est calculée par :

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}}. \quad (3.16)$$

c. Energie de chimisorption de HCOO

L'énergie de chimisorption de HCOO est calculée par :

$$Q_{HCOO} = \frac{1,5Q_{0O}^2}{(Q_{0O} + D_{HCOO})}. \quad (3.17)$$

Avec D_{HCOO} qui est l'énergie de liaison de HCOO en phase gazeuse [695 kJ/mol] et Q_{0O} qui est l'énergie d'interaction entre un atome du métal et un atome d'oxygène [kJ/mol].

3.4.4 *Méthode UBI-QEP pour estimer des énergies d'activation*

a. Enthalpie de la réaction

Les enthalpies de la réaction (ΔH) peuvent être calculées à partir de ces corrélations en tenant compte des réactifs et produits comme indiqué sur le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Corrélation pour calculer l'enthalpie de réaction

Réactifs	Produits	Corrélation pour calculer ΔH
Adsorbées	Gaz	$\Delta H = \Sigma Q_r$
Gaz	Gaz	$\Delta H = \Sigma D_b - \Sigma D_f$
Gaz	Adsorbées	$\Delta H = -\Sigma Q_p$
Adsorbées	Adsorbées	$\Delta H = \Sigma Q_r - \Sigma Q_p + \Sigma D_b - \Sigma D_f$

Avec ΔH qui est l'enthalpie de la réaction [kJ/mol], Q qui est l'énergie de chimisorption [kJ/mol] respectif au réactif (r) et au produit (p), D_b qui est l'énergie pour se rompre la liaison en phase gazeuse [kJ/mol] et D_f qui est l'énergie pour former la liaison en phase gazeuse [kJ/mol].

b. Energie d'activation pour la dissociation

L'énergie d'activation pour la dissociation d'espèce adsorbée : $AB \cdot M \rightarrow A \cdot M + B \cdot M$;
M=métal) est :

$$\Delta E_{AB,dis} = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{(Q_A + Q_B)} \right) ; \quad (3.18)$$

Avec $\Delta E_{AB,dis}$ qui est l'énergie de la dissociation de molécule adsorbée AB, ΔH qui est l'enthalpie de la réaction [kJ/mol], Q_A et Q_B qui sont les énergies de chimisorption des atomes A et B [kJ/mol]

c. Energie d'activation pour la recombinaison

La recombinaison est la réaction inverse de la dissociation et l'énergie d'activation pour la recombinaison d'espèce adsorbée ($A \cdot M + B \cdot M \rightarrow AB \cdot M$) peut être calculée par :

$$\Delta E_{AB,rec} = \Delta H + \Delta E_{AB,dis} ; \quad (3.19)$$

Avec $\Delta E_{AB,rec}$ qui est l'énergie de la recombinaison des atomes adsorbés A et B, ΔH qui est l'enthalpie de la réaction [kJ/mol].

d. Energie d'activation pour la dismutation

Dans le cas de la dismutation des espèces adsorbées : $A \cdot M + BC \cdot M \leftrightarrow AB \cdot M + C \cdot M$, la direction de la réaction est déterminée à partir de grandeur de l'énergie de liaison (D). Si $D_{BC} > D_{AB}$, la direction de la réaction est $A \cdot M + BC \cdot M \rightarrow AB \cdot M + C \cdot M$ (réaction directe).

Les réactifs A + BC sont considérés comme une quasi-molécule $A \cdot BC$, dans laquelle la liaison $A \cdot B$ se renforce lorsque la liaison $B \cdot C$ se distend. Dans cette représentation, le groupe d'atome est équivalent à A dans le traitement précédent de la dissociation et C est équivalent à B. Selon cette analogie, la barrière d'énergie d'activation intrinsèque relative aux réactifs adsorbés pour la dismutation: $A \cdot M + BC \cdot M \rightarrow AB \cdot M + C \cdot M$, est

$$\Delta E_f = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_{AB} Q_C}{(Q_{AB} + Q_C)} \right) ; \quad (3.20)$$

Avec ΔE_f qui est l'énergie d'activation pour la dismutation (réaction directe).

3.5 Analyse micro-cinétique de la réaction de RWGS

3.5.1 Réactions élémentaires pertinentes

a. Réaction de RWGS

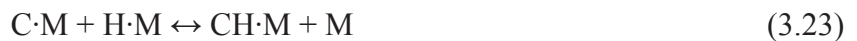
Les réactions élémentaires de la réaction de RWGS retenues sont celles décrites par Callaghan [27]. Dans le cas du fer métallique, les réactions élémentaires de la réaction WGS sont réduites de 18 à 11. D'après Callaghan [27], les réactions élémentaires sont réversibles et les mécanismes de la réaction WGS sont déterminés au quasi-équilibre donc le principe de réversibilité microscopique peut être appliqué. Ce principe considère que les séquences des états de transition et des réactif intermédiaires dans le mécanisme d'une réaction réversible doivent être les mêmes dans les deux sens. Les 11 réactions élémentaires de la réaction de RWGS, pour une température entre 373-873 K, sont présentées dans le Tableau 3-4 (réaction A1-A11).

b) Réactions parasites

Nous avons rajouté à ce modèle une description micro-cinétique des réactions parasites de Boudouard et de méthanation. En principe, la formation de carbone se fait via la dissociation de CO absorbé à la surface soit de manière directe, soit par réaction avec l'hydrogène [28] :



Concernant la réaction de méthanation, nous considérons que CH_4 est formé par réaction en chaîne d'hydrogénation du radical CH [29]. Le radical CH absorbé peut être généré soit par hydrogénation du carbone soit par la dissociation de CHO [30].



3.5.2 Calcul des énergies d'activation

Les énergies d'adsorption des atomes C, H, O et de la molécule CO sont utilisées pour initier les calculs par la méthode UBI-QEP, présentés dans le Tableau 3-3. Les énergies d'activation de chaque réaction élémentaire sont données dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-3 : Energie de liaison totale en phase gaz (D) et énergie de chimisorption (Q)

Espèce	D (kJ/mol)	Q (kJ/mol)								
		Fe(110)	Ni(111)	Pd(111)	Pt(111)	Rh(111)	Ru(001)	Ir(111)	Cu(111)	Ag(111)
O ^(a)		494 ^(d)	481	365	356	427	418	389	431	335
H ^(a)		268 ^(d)	264	259	255	255	280	243	234	218
C ^(a)		837 ^(d)	715	669	628	711	753	669	502	607
CO ^(b)	1075	134 ^(d)	113	142	134	134	121	142	50	25
CO ₂	1607	29	27	16	15	22	21	18	22	13
H ₂	435	29	28	28	27	27	32	24	23	20
H ₂ O	920	72	69	42	40	56	54	47	57	36
HCOO	1607	308	295	188	181	244	236	210	248	163
OH	427	265	255	168	162	213	207	186	217	147
CH	339	596	485	444	408	482	519	444	300	389
CH ₂	766	437	346	312	283	343	373	312	199	268
CH ₃	1226	260	199	178	159	197	217	178	107	150
CH ₄ ^(c)	1665	25	25	25	25	25	25	29	25	25
CHO	1146	272	209	186	167	207	228	186	113	157

^(a) Réf. des valeurs Q₀ : Shustorovich (1990) [32], ^(b) Réf: Hei et al.(1998) [33]

^(c) Réf: [34], ^(d) Ref : [27]

Tableau 3-4 : Energie d'activation des réactions élémentaires sur différents métaux de transition

Réaction élémentaire		Energie d'activation (kJ/mol)																	
		Fe(110)		Ni(111)		Pd(111)		Pt(111)		Rh(111)		Ru(001)		Ir(111)		Cu(111)		Ag(111)	
		D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I
A1	<i>Réaction de RWGS</i> H ₂ + 2M ↔ H·M + H·M H ₂ + M ↔ H ₂ ·M H ₂ ·M + M ↔ H·M + H·M CO ₂ + M ↔ CO ₂ ·M O·M + H ₂ ·M ↔ OH·M + H·M CO ₂ ·M + H·M ↔ HCOO·M + M HCOO·M + M ↔ CO·M + OH·M CO ₂ ·M + M ↔ CO·M + O·M OH·M + H·M ↔ H ₂ O·M + M H ₂ O·M ↔ H ₂ O + M CO·M ↔ CO + M	2	102	6	98	9	93	13	88	13	88	0	126	23	74	30	64	45	45
A2		0	29	0	28	0	28	0	27	0	27	0	32	0	24	0	23	0	20
A3		31	102	34	98	37	93	40	88	40	88	23	117	48	74	53	64	64	45
A4		0	29	0	27	0	16	0	15	0	22	0	21	0	18	0	22	0	14
A5		13	14	13	14	0	27	0	26	9	16	0	29	8	15	16	5	8	10
A6		7	19	10	15	87	0	90	0	33	0	65	0	51	0	15	6	68	0
A7		51	38	55	23	30	47	31	42	42	41	44	32	33	47	85	0	96	0
A8		38	105	56	91	143	102	154	97	94	102	107	94	122	104	117	45	208	23
A9		50	83	43	87	0	108	0	117	18	99	30	90	0	113	6	106	0	165
A10		72	0	69	0	42	0	40	0	56	0	54	0	47	0	57	0	36	0
A11		134	0	113	0	142	0	134	0	134	0	121	0	142	0	50	0	25	0
S1	<i>Formation du carbone</i> CO·M + M ↔ C·M + O·M CO·M + H·M ↔ C·M + OH·M	95	216	140	148	210	26	226	1	169	98	147	122	203	44	212	20	187	28
S2		75	126	121	67	213	0	248	0	139	26	126	36	178	0	214	0	137	0
S3	<i>Formation du CH₄</i> C·M + H·M ↔ CH·M + M CH·M + H·M ↔ CH ₂ ·M + M CH ₂ ·M + H·M ↔ CH ₃ ·M + M CH ₃ ·M + H·M ↔ CH ₄ ·M + M CO·M + H·M ↔ CHO·M + M CHO·M + M ↔ CH·M + O·M CH ₄ ·M ↔ CH ₄ + M	186	16	174	19	166	21	159	23	167	21	190	15	153	25	129	31	128	32
S4		92	93	74	97	64	99	55	102	67	100	91	91	53	104	20	112	26	114
S5		75	91	50	100	38	104	27	108	43	103	68	92	27	110	0	134	0	124
S6		98	34	56	58	39	66	24	74	50	62	78	45	27	75	0	123	0	97
S7		74	16	97	0	144	0	151	0	111	0	103	0	127	0	101	0	18	4
S8		130	140	146	96	193	8	211	0	166	60	165	67	184	24	190	0	241	0
S9		25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	29	0	25	0	25	0

3.5.3 Calcul des facteurs pré-exponentiels

A partir de la théorie de l'état de transition pour les réactions superficielles, les facteurs pré-exponentiels peuvent être calculés dans l'équation (3.3). Les calculs ont été réalisés sans considérer les interactions entre les espèces adsorbées, ce qui est assez raisonnable à faible recouvrement [5].

Dumesic [31] propose une méthodologie pour calculer les facteurs pré-exponentiels via la théorie des états de transition par le biais d'une analyse d'ordre de grandeur des fonctions de partition par degrés de liberté le tout pour un ensemble de réaction surfaciques.

$$q_{\text{trans}} = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.26)$$

$$q_{\text{rot}} = 10, \quad (3.27)$$

$$q_{\text{vib}} = 1, \quad (3.28)$$

Une molécule gazeuse à trois degrés de liberté de translation et soit deux soit trois degrés de liberté de rotation. Les degrés de vibration ne contribuent que peu à la fonction de partition.

a. Chimisorption moléculaire

Dans le procédé de chimisorption non dissociative, l'état initial de la molécule est dans la phase gazeuse. L'état de transition est la molécule immobile sur un site actif.



$$A_{\text{chimisorp}} = \frac{k_B T}{h} \frac{C_t \cdot q_{I,\text{rot}}^{\#} \cdot q_{I,\text{vib}}^{\#}}{q_{I,\text{trans}} \cdot q_{I,\text{rot}} \cdot q_{I,\text{vib}}} \approx 10 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (3.30)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann [$1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K], h la constante de Planck [$6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s], T la température [K], C_t le nombre des sites d'adsorption par l'unité de surface [10^{15} cm^{-2}]

b. Réaction entre les espèces adsorbées

Pour la réaction superficielle, ses fonctions de partition peuvent être déterminées en faisant l'hypothèse que l'espèce I réagit avec l'espèce J pour former un produit adsorbé IJ via un complexe activé IJ*.



$$A_{\text{surf.reaction}} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{IJ,vib}^{\#}}{q_{I,vib} \cdot q_{J,vib}}. \quad (3.32)$$

Le facteur pré-exponentiel pour la réaction surfacique est approximé à 10^{13} s^{-1} .

c. Désorption

Pour la désorption, l'état de transition de l'espèce adsorbée I possède seulement des modes vibrationnels. Le facteur pré-exponentiel pour la désorption est approximé à 10^{13} s^{-1} .



$$A_{\text{desorp}} = \frac{k_B T}{h} \frac{C_t \cdot q_{I,vib}^{\#}}{C_t \cdot q_{I,vib}}. \quad (3.34)$$

Une constante d'équilibre, K, caractérise l'état d'équilibre d'une réaction, définie comme le rapport de constante cinétique de la réaction directe divisé par la constante cinétique de la réaction inverse.

$$K = \frac{k_{r,d}}{k_{r,i}} = \frac{A_{r,d} \cdot \exp(-E_{r,d} / RT)}{A_{r,i} \cdot \exp(-E_{r,i} / RT)}. \quad (3.35)$$

Si $K > 1$, la concentration des produits à l'équilibre sont plus important que la concentration des réactifs. Si $K < 1$, la concentration des produits à l'équilibre sont moins important que la concentration des réactifs.

Tableau 3-5 : Facteurs pré-exponentiels approximatifs

	Réaction élémentaire	Facteur pré-exponentiel ⁽¹⁾	
		Réaction directe	Réaction inverse
	Réaction de RWGS		
A1	$H_2 + 2M \leftrightarrow H \cdot M + H \cdot M$	10^6	$6 \cdot 10^{12}$
A2	$H_2 + M \leftrightarrow H_2 \cdot M$	10^6	$6 \cdot 10^{12}$
A3	$H_2 \cdot M + M \leftrightarrow H \cdot M + H \cdot M$	10^{13}	10^{13}
A4	$CO_2 + M \leftrightarrow CO_2 \cdot M$	10^{13}	$4 \cdot 10^{12}$
A5	$O \cdot M + H_2 \cdot M \leftrightarrow OH \cdot M + H \cdot M$	10^{13}	10^{13}
A6	$CO_2 \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow HCOO \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
A7	$HCOO \cdot M + M \leftrightarrow CO \cdot M + OH \cdot M$	10^{13}	10^{13}
A8	$CO_2 \cdot M + M \leftrightarrow CO \cdot M + O \cdot M$	10^{13}	10^{13}
A9	$OH \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow H_2O \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
A10	$H_2O \cdot M \leftrightarrow H_2O + M$	10^{14}	10^6
A11	$CO \cdot M \leftrightarrow CO + M$	10^{14}	$1,5 \cdot 10^6$
	Formation du carbone		
S1	$CO \cdot M + M \leftrightarrow C \cdot M + O \cdot M$	10^{13}	10^{13}
S2	$CO \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow C \cdot M + OH \cdot M$	10^{13}	10^{13}
	Formation du CH₄		
S3	$C \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow CH \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
S4	$CH \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow CH_2 \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
S5	$CH_2 \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow CH_3 \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
S6	$CH_3 \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow CH_4 \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
S7	$CO \cdot M + H \cdot M \leftrightarrow CHO \cdot M + M$	10^{13}	10^{13}
S8	$CHO \cdot M + M \leftrightarrow CH \cdot M + O \cdot M$	10^{13}	10^{13}
S9	$CH_4 \cdot M \leftrightarrow CH_4 + M$	10^6	10^{13}

⁽¹⁾ Les unités de facteur pré-exponentiel sont [atm⁻¹s⁻¹] pour l'adsorption/désorption et [s⁻¹] pour les réactions surfaciques. Les valeurs pour la désorption de l'hydrogène, de l'eau et du CO₂ et l'adsorption de l'eau et du CO sont prises de [27,31].

Comme nous nous intéressons plus particulièrement au problème des réactions parasites de dépôt de carbone et de méthanation sur la surface du fer métallique, nous trouvons dans le Tableau 3-4 qu'il y a 3 étapes élémentaires des réactions parasites (étapes S1, S2 et S7) qui sont en concurrence avec la désorption du CO (étape A11). Les constantes d'équilibre des réactions élémentaires à 100 kPa, 723 K sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3-6 : Constante d'équilibre des réactions élémentaires à 723 K

R	Constante d'équilibre, K								
	Fe(110)	Ni(111)	Pd(111)	Pt(111)	Rh(111)	Ru(001)	Ir(111)	Cu(111)	Ag(111)
A11	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^6$
S1	$5,5 \cdot 10^8$	4,0	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$4,7 \cdot 10^{-17}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$
S2	$4,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$6,9 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$3,5 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
S7	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$

Nous constatons que sur la surface de Fe métallique, la constante d'équilibre de la réaction A11 est inférieure à l'unité, par contre celle des réactions S1, S2 sont bien supérieures à l'unité. C'est-à-dire que la dissociation du CO en carbone est plus favorable que la désorption du CO en phase gazeuse.

Afin d'éviter la formation du carbone par la dissociation du CO sur la surface du Fe, nous pouvons le faire par 1) augmentation de la valeur K de la réaction A11 ou 2) diminution de la valeur K des réactions S1 et S2.

Parmi les métaux de transition étudiés, les constantes d'équilibre des réactions S1, S2 et S7 sur la surface de Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Cu et d'Ag sont négatives. Par contre, les constantes d'équilibre de la réaction A11 sur la surface de Cu et d'Ag sont les seules qui sont positives. Ces deux métaux semblent donc très prometteurs comme additifs.

3.6 Conclusion

Pour effectuer la réaction de RWGS à la température modérée entre 723 et 773 K, on choisit, dans cette étude, un catalyseur à base de fer. En raison des conditions réductrices appliquées dans notre réacteur, la phase active de l'oxyde de fer du catalyseur sera réduite en fer métallique. Le fer métallique catalyse la formation de dépôt carbone qui désactive le catalyseur. Dans cette partie, on cherche à améliorer le catalyseur à base de fer en utilisant la micro-cinétique pour déterminer un additif prometteur afin de minimiser la vitesse des réactions parasites de formation de carbone.

Dans ce travail, nous faisons une hypothèse que le CO adsorbé est le réactif initial important pour les étapes élémentaires pour les réactions parasites de la réaction de RWGS. Par conséquent, la désorption du CO en phase gazeuse (réaction A11) est en concurrence avec les réactions élémentaires des réactions parasites de la dissociation du CO et de la dismutation du CO (S1, S2 et S7). Après les analyses de micro-cinétique à partir des modèles hybrides en utilisant les méthodes UBI-QEP et TST, on remarque que :

- Les facteurs pré-exponentiels de la désorption du CO adsorbé et ceux des réactions élémentaires superficielles autour de 10^{13} s^{-1} , donc l'énergie d'activation est le paramètre le plus important pour déterminer si la vitesse des réactions parasites est plus rapide que la vitesse de désorption du CO.

- Il y a des corrélations entre l'activité catalytique et les propriétés d'adsorption. L'énergie de chimisorption est un paramètre fondamental pour calculer l'énergie d'activation en utilisant la méthode UBI-QEP ; l'énergie de chimisorption serait changée en fonction du métal et de la nature des différentes surfaces. Nous supposons donc que l'énergie d'activation des réactions superficielles peut être modifiée lorsqu'on ajoute un métal additif à la surface du catalyseur à base de fer. Une hypothèse majeure dans ce travail est que l'énergie d'activation de chaque réaction élémentaire est une fonction linéaire des énergies d'activation de chaque constituant métallique du catalyseur.
- L'énergie d'activation de la désorption du CO de la surface du fer métallique est supérieure à celles des réactions élémentaires de formation du carbone par la dissociation du CO adsorbé. Ce résultat peut être une explication de la formation du carbone sur la surface du catalyseur à base de fer dans une atmosphère réductrice en présence du CO.
- L'ordre de grandeur des énergies d'activation expérimentales (Exp), *cf.* le paragraphe 3.3.2, et celui des énergies d'activation calculées (Cal) par la méthode UBI-QEP de la désorption du CO sont différents pour les métaux du groupe VIIIB et sont similaires pour les métaux du groupe IB (Cu, Ag) :

Exp : Ir > Pt > Ru > Rh > Ni > Pd > Fe > Cu > Au > Ag

Cal : Ir = Pd > Rh = Pt = Fe > Ru > Ni > Cu > Ag

Parmi les métaux de transition étudiés, l'énergie d'activation de la désorption du CO sur la surface métallique de l'Ag est la plus basse. Donc l'ajout de l'Ag dans un catalyseur à base de fer est le plus susceptible d'augmenter la vitesse de la désorption du CO.

- L'ordre des énergies d'activation calculées par la méthode UBI-QEP des réactions de formation du carbone par la dissociation du CO (S1 et S2, *cf.* le Tableau 3-4) sont presque identiques :

S1 : Pt > Cu > Pd > Ir > Ag > Rh > Ru > Ni > Fe

S2: Pt > Cu > Pd > Ir > Rh > Ag > Ru > Ni > Fe

On remarque que tous les métaux ont une énergie d'activation pour la dissociation du CO en carbone supérieures à celle du fer métallique.

- Le calcul de la constante d'équilibre des réactions élémentaires nous permet de déterminer les additifs intéressants du catalyseur à base de fer pour minimiser la formation du carbone au cours de la réaction de RWGS, à savoir le Cu et l'Ag. Ces deux additifs, et plus particulièrement l'argent, seront étudiés dans la partie expérimentale (Chapitre 4).

Références bibliographiques

- [1] Liu ZP, Hu P. General trends in the barriers of catalytic réactions on transition metal surfaces. *J Chem Phys.* 2001;115(11):4977-80.
- [2] Pignataro B. *New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis.* Wiley-VCH, Germany. 2012.
- [3] Mhadeshwar AB, Wang H, Vlachos DG. Thermodynamic consistency in microkinetic development of surface réaction mechanisms. *J Phys Chem B.* 2003;107(46):12721-33.
- [4] Naccache C, Guisnet M. Catalyse hétérogène – Mode d'action des catalyseurs. *Techniques de l'ingénieur.* <http://www.techniques-ingenieur.fr> [consulté en juillet 2012].
- [5] Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.* Wiley-VCH. 2003.
- [6] Nilsson A, Pettersson LGM, Nørskov JK. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces.* Elsevier, The Netherlands. 2008.
- [7] Van Santen RA. Theory of chemisorption of hydrogen on transition metals and their alloys. *Surf Sci.* 1975;53:35-54.
- [8] Logadottir A, Rod TH, Nørskov JK, Hammer B, Dahl S, Jacobsen CJH. The Brønsted–Evans–Polanyi Relation and the Volcano Plot for Ammonia Synthesis over Transition Metal Catalysts. *J Catal.* 2001;197(2):229-31.
- [9] Nørskov JK, Bligaard T, Logadottir A, Bahn S, Hansen LB, Bollinger M, Bengaard H, Hammer B, Sljivancanin Z, Mavrikakis M, Xu Y, Dahl S, Jacobsen CJH. Universality in Heterogeneous Catalysis. *J Catal.* 2002;209(2):275-8.
- [10] Gijzeman OLJ, Mesters CMAM, Labohm F, Geus JW. Adsorption and decomposition of CO on Cu, Ni and Cu-Ni single crystals. *J Mol Catal.* 1984;25:193-206.
- [11] Doyen G, Ertl G. Theory of carbon monoxide chemisorption on transition metals. *Surf Sci.* 1974;43:197-229.
- [12] Zeinalipour-Yazdi CD, Cooksy AL, Efsthathiou AM. CO adsorption on transition metal clusters: Trends from density functional theory. *Surf Sci.* 2008;602:1858-62.
- [13] Chafik T, Dulaurent O, Gass JL, Bianchi D. Heat of adsorption of carbon monoxide on a Pt/Rh/CeO₂/Al₂O₃ three-way catalyst using in-situ Infrared spectroscopy at high Températures. *J catal.* 1998;179:503-14.
- [14] Lauth G, Solomun T, Hirschwald W, Christmann K. The interaction of carbon monoxide with a ruthenium (1010) surface. *Surf Sci.* 1989;210:201-24.
- [15] Rotaris G, Baraldi A, Comelli G, Kiskinova M, Rosei R. Carbon monoxide adsorbed on Ru(1010). *Surf Sci.* 1996;359:1-9.
- [16] Couble J, Bianchi D. Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on reduced Fe/Al₂O₃ catalysts using the AEIR method in diffuse reflectance mode. *Appl Catal A-Gen.* 2011;409-410:28-38.
- [17] Dulaurent O, Courtois X, Perrichon V, Bianchi D. Heats of Adsorption of CO on a Cu/Al₂O₃ Catalyst Using FTIR Spectroscopy at High Températures and under Adsorption Equilibrium Conditions. *J Phys Chem B.* 2000;104:6001-6011.

- [18] <http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/01832486/chapter8.pdf> [consulté en juillet 2012].
- [19] Naumann d'Alnoncourt R, Bergmann M, Strunk J, Löffler E, Hinrichsen O, Muhler M. The coverage-dependent adsorption of carbon monoxide on hydrogen-reduced copper catalysts: the combined application of microcalorimetry, Temperature-programmed desorption and FTIR spectroscopy. *Thermochimica Acta*. 2005;434:132-9.
- [20] Pfnür H, Feulner P, Menzel D. The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). II. Desorption kinetics and equilibrium. *J Chem Phys*. 1983;79:4613.
- [21] Dulaurent O, Nawdali M, Bourane A, Bianchi D. Heat of adsorption of carbon monoxide on a Ru/Al₂O₃ catalyst using adsorption equilibrium conditions at high Temperatures. *Appl Catal A-Gen*. 2000;201(2):271-9.
- [22] Gijzeman OLJ, Mesters CMAM, Labohm F, Geus JW. Adsorption and decomposition of CO on Cu, Ni and Cu-Ni single crystals. *J Mol Catal*. 1984;25:193-206.
- [23] Niemantsverdriet JW, Kinetics and Réaction Rate Theory : Surface Réactions. Schuit Institute of Catalysis, Eindhoven University of Technology. <http://kica.catalysis.nl/files/02%20Réaction%20Rate%20Theory%20of%20Surface%20Réactions.pdf> [consulté en juillet 2012].
- [24] Chimie Théorique, La molecule et sa structure. Université du Québec à Chicoutimi. 2008. http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie_theorique [consulté en juillet 2012].
- [25] Ovesen CV, Stoltze P, Norskov JK, Campbell CT. A kinetic model of the water gas shift réaction. *J Catal*. 1992;134:445.
- [26] Shustorovich E, Sellers H. The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces. *Surf Sci Rep*. 1998;31:1-119.
- [27] Callaghan C. Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Réaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach. Worcester Polytechnic Institute [Thesis]. 2006.
- [28] Zeigarnik AV, Shustorovich E. The UBI-QEP method: Mechanistic and kinetic studies of heterogeneous catalytic réactions. *Russ J Phys Chem B*. 2007;1(4):330-56.
- [29] <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/909654-IQI8S7/909654.pdf> [consulté en juillet 2012].
- [30] Choe SJ, Kang HJ, Kim SJ, Park SB, Park DH, Huh DS. *Bull Korean Chem Soc*. 2005;26(11):1682-8.
- [31] Dumesic JA. The microkinetics of heterogeneous catalysis. *ACS*. 1993.
- [32] Shustorovich E. The bond-order conservation approach to chemisorption and heterogeneous catalysis: applications and implications. *Adv Catal*. 1990;37:101.
- [33] Hei MJ, Chen H HB, Yi J, Lin YJ, Lin YZ, Wei G, Liao DW. CO₂-reforming if methane on transition metal surfaces. *Surf Sci*. 1998;417:82-96.
- [34] Robert RC. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. 1985.
- [35] Bourane A, Nawdali M, Bianchi D. Heats of Adsorption of the Linear CO Species Adsorbed on a Ir/Al₂O₃ Catalyst Using in Situ FTIR Spectroscopy under Adsorption Equilibrium. *J Phys Chem B*. 2002;106(10):2665-71.

CHAPITRE 4 : Méthodologie expérimentale et Résultats

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux sur la réaction de RWGS. Nous présentons d'abord les techniques de mesure utilisées, puis les conditions de fonctionnement du banc expérimental avant de présenter la technique de synthèse et les principaux résultats sur différents catalyseurs sélectionnés.

4.1 Appareillages et Procédures

4.1.1 Description de banc d'essai pour le système RWGS

Les tests des catalyseurs dans le régime cinétique chimique de la réaction de RWGS sont conduits dans un réacteur lit-fixe dont le diamètre est de 2 cm. Le schéma du banc expérimental est présenté sur la figure 4-1. Les débits des gaz (CO_2 , H_2 , He) sont contrôlés par trois débitmètres massiques Brooks 5850E. Un mélangeur est utilisé pour homogénéiser les différents flux qui sont injectés dans le réacteur RWGS disposé verticalement au milieu d'un four électrique. Le réacteur est réalisé en quartz, matériau inerte pour la réaction de RWGS dans la gamme de température étudiée. La température du réacteur est contrôlée par un thermocouple type K ($\text{NiCr}^+/\text{NiAl}^-$, T_{max} 973 K). Au milieu du réacteur se trouve une couche poreuse de quartz pour déposer des catalyseurs. La liaison entre la sortie du réacteur et le condenseur est maintenue à 453 K par des rubans chauffants afin d'éviter la condensation d'eau dans le tuyau. Les produits sortis du réacteur sont refroidis à 275 K dans un condenseur pour éliminer la majorité de l'eau et les gaz sont injectés dans un chromatographe gazeux pour analyser leur composition.

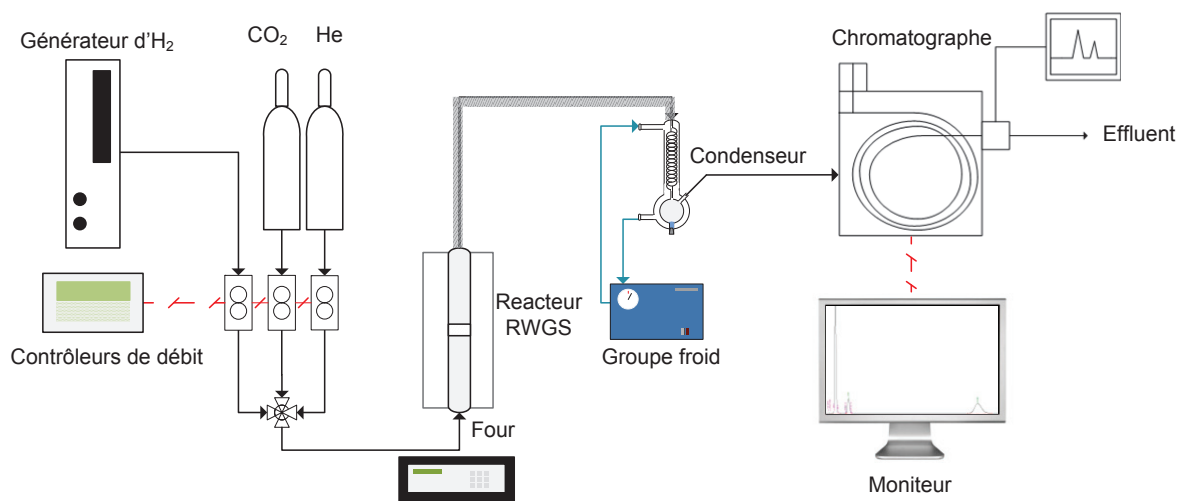


Figure 4-1: Schéma du banc d'essai du dispositif RWGS

4.1.2 Chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe Perkin Elmer Clarus 500 est couplé à la sortie du réacteur RWGS afin de déterminer la composition du gaz. Les conditions d'analyse pour la sont présentées

dans le Tableau 4-1. Un calibrage est réalisé pour chaque composant étudié permettant de relier la surface du pic caractéristique à sa fraction molaire.

Tableau 4-1 : Caractéristiques du chromatographe

Paramètre	Unité	Valeur
Colonne		Porapak Q
Gaz vecteur		He
Détecteur		Catharomètre
Volume analysé	μl	50
Température colonne	K	353
Pression colonne	kPag	273

4.1.3 *Procédure d'étude des catalyseurs*

La procédure d'étude des catalyseurs menée lors de cette étude est présentée sur la Figure 4-2.

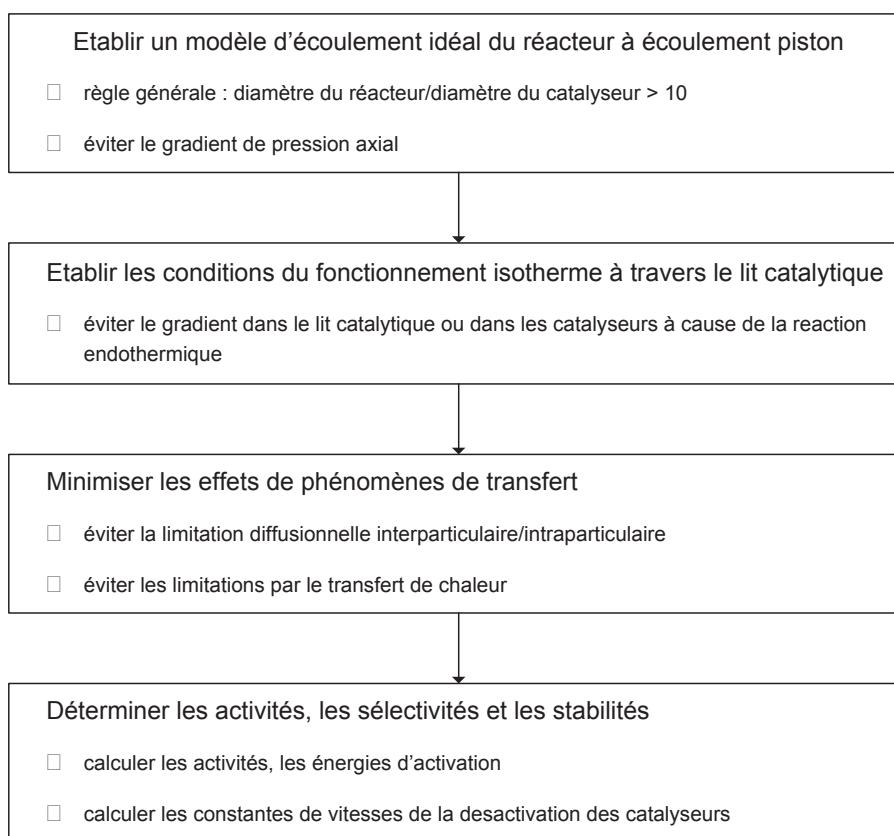


Figure 4-2 : Procédure d'étude des catalyseurs

4.1.4 *Procédure de prétraitement*

Avant l'étude de la réaction de RWGS, chaque test commence par la purge du banc expérimental en appliquant un débit d'hélium de 200 ml/min pendant 2 h à 473 K. Ensuite, le catalyseur est réduit à la température de 623 K pendant 2 h avec le mélange d'hélium et d'hydrogène (He-H₂). Le débit total de mélange 10%H₂/He He-H₂ est de 200 ml/min. Après 2 h de réduction, le débit d'H₂ est coupé et la température est augmentée dans le réacteur sous hélium à la température d'étude de catalyseur, soit 723 ou 773 K. Le mélange réactionnel est dirigé vers le réacteur pour réaliser la réaction de RWGS.

4.1.5 *Conditions de l'étude de la réaction de RWGS*

Les expériences de la réaction catalytique RWGS sont conduites à la pression atmosphérique en raison de la conception du montage expérimental. Les tests de stabilité des catalyseurs sont réalisés à deux températures, 723 et 773 K. Le réacteur est alimenté par un débit de CO₂ et d'hydrogène avec un ratio molaire CO₂/H₂ de 3. Le débit total est de 100 ml/mn, valeur maximale imposée par le débit de H₂. Celui-ci ne peut pas excéder 75 ml/mn dans notre montage, dans le cas d'un test de stabilité de catalyseur dont la durée est généralement de l'ordre de 100 h. La masse de catalyseur est de 10 mg afin d'augmenter la vitesse spatiale horaire gazeuse (GHSV) pour trois raisons majeurs :

- 1) pour déterminer l'activité de catalyseur en régime cinétique.
- 2) pour accélérer le vieillissement du catalyseur afin d'étudier la désactivation du catalyseur dans un temps assez court (100-300 h).
- 3) pour obtenir une faible conversion du CO₂ dans la réaction de RWGS afin de minimiser la chaleur de réaction échangée entre phases gaz-solide pour éviter la condition non-isotherme dans le réacteur.

Les particules de Al₂O₃ (Alfa Aesar) sont utilisées pour diluer le lit catalytique afin d'éviter une hétérogénéité de température dans le réacteur. Le détail de l'étude de la limitation par le transfert de la chaleur est présenté dans la partie 4.3.1. Les diamètres des particules de catalyseur et d'inerte sont du même ordre de grandeur, entre 100-200 µm.

Tableau 4-2 : Paramètres des conditions opératoires d'étude de catalyseur

Paramètre	Unité	Valeur
Température	K	723-773
Pression	kPa	101
Rapport H ₂ /CO ₂ à l'entrée	(mol/mol)	3
Débit total du gaz	ml/min	100
Débit de l'hydrogène	ml/min	75
Diamètre de catalyseur	µm	100-200
Poids de catalyseur	mg	10
Poids d'Al ₂ O ₃	mg	100
GHSV	Nm ³ /(kg·h)	600

4.2 Préparation et caractérisation du catalyseur

4.2.1 Catalyseur pour l'étude de la réaction de RWGS

Deux groupes de catalyseur sont étudiés dans ce travail : des catalyseurs commerciaux et des catalyseurs synthétisés au laboratoire. Le catalyseur commercial à base de fer utilisé est Fe/Cr-based HiFUEL W210 (Alfa Aesar), noté « Fe com » par la suite. La composition du catalyseur Fe com, données par Alfa Aesar, est présentée dans le Tableau4-3.

Tableau 4-3 : Composition du catalyseur Fe com

Composition	Pourcentage massique (%)
Fe ₂ O ₃	79-93
Cr ₂ O ₃	5-10
CuO	1-5
CrO ₃	0,1-1
Graphite	1-5

Les catalyseurs synthétisés sont des catalyseurs à base fer ; Ils se distinguent par la nature des supports et des additifs. Ces catalyseurs sont classés en trois groupes : catalyseurs sur le support de Cr, catalyseurs sur le support de Ce et catalyseurs sans support.

Tableau 4-4 : Catalyseurs synthétisés

Support de Cr	Support de Ce	Sans support
A1 (Fe/Cr)	A3 (Fe/Ce)	X1 (Fe/Ag)
A2 (Fe/Cr/Cu)	X2 (Fe/Ag/Ce)	
	X4 (Fe/Ag/Ce)	
	X5 (Fe/Ag/Ce)	
	X6 (Fe/Ag/Ce)	
	T5 (Fe/Sn/Ce)	

4.2.2 *Préparation des catalyseurs*

Les catalyseurs synthétisés sont préparés par la méthode d'oxy-coprécipitation en utilisant le montage de la Figure 4-3. La synthèse par l'oxy-coprécipitation est réalisée à la température de 343 K. Les solutions de métaux sont préparées à partir de nitrates métalliques de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) et d'argent (AgNO_3) et de chlorure de chrome (CrCl_2). La solution est injectée avec un débit de 0,2 mL/min, dans le réacteur de synthèse, rempli partiellement par une solution tampon de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Le réacteur de synthèse est mis dans un bain-marie pour maintenir la température à 343 K. Une solution basique de NaOH à 5 M est injectée par un titreur automatique Metrohm Titrande afin de maintenir le pH à une valeur fixée entre 7 et 10 selon le catalyseur. Un bullage d'air est réalisé pour oxyder les métaux et pour mélanger les solutions.

Après les synthèses, les catalyseurs sont filtrés et lavés à l'eau déminéralisée. Ensuite, les catalyseurs sont séchés dans une étuve à 353 K durant 12 heures et sont calcinés sous air à 623 K pendant 4 h puis à 723 K pendant 8 h.

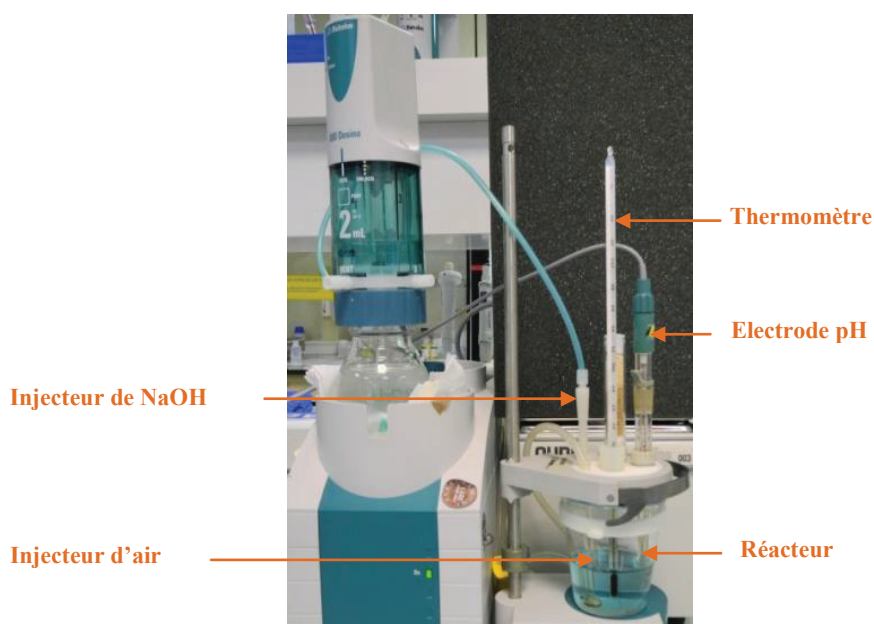


Figure 4-3 : Système de synthèse du catalyseur

4.2.3 *Techniques de caractérisation du catalyseur*

Pour caractériser les catalyseurs avant et après utilisation, différents moyens analytiques ont été mis en jeu :

a. Spectrométrie d'émission atomique ICP-AES

La spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. Le gaz plasmagène est l'argon. L'observation des spectres d'émission caractéristiques des éléments d'intérêts permet la quantification de ces derniers après étalonnage à l'aide de solutions certifiées. L'ICP-AES (Perkin Elmer Optima 2000 DV) est utilisée pour la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon liquide, une mise en solution des catalyseurs est donc nécessaire. Celle-ci est obtenue par attaque acide en milieu nitrique. Les paramètres de configuration pour les analyses par ICP-AES sont présentés dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Caractéristiques du spectromètre d'émission atomique

Paramètre	Unité	Valeur
Puissance	W	1300
Débit du gaz plasmagène	L/min	15
Débit du gaz de nébulisation	L/min	0,65
Débit du gaz auxiliaire	L/min	0,20
Débit d'échantillon	mL/min	0,80
Longueur d'onde	nm	Fe : 259,939 ; 238,863
		Cr : 205,560 ; 267,716
		Cu : 327,393 ; 324,752
		Ce : 413,764 ; 418,660
		Ag : 328,068
		Sn : 189,927 ; 283,998

b. Methode Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La méthode BET est utilisée pour la mesure de la surface spécifique des catalyseurs. Les mesures sont réalisées avec un instrument Micromeritics Tristar II 3020. Les échantillons sont dégazés à la température de 423 K pendant 3 h avant la mesure par la physisorption de l'azote à 77 K.

c. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Elle permet de différencier les espèces ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente. Un diffractomètre X'Pert Philip est utilisé avec

des paramètres de configuration présentés dans le tableau 4-6. Les échantillons sont préparés sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle.

Tableau 4-6 : Paramètres de fonctionnement du diffractomètre

Paramètre	Unité	Valeur
Voltage	kV	40
Courant	mA	40
Débit de solution	mL/min	1,5

d. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

e. Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une méthode de caractérisation de la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Les caractérisations sont réalisées avec un spectromètre HORIBA-Jobin Yvon LabRAM-IR High Resolution équipé d'une source laser visible, microscope optique et filtres notch. Les paramètres de configuration sont présentés dans le Tableau 4-7. Le logiciel Labspec a été utilisé pour collecter les spectres Raman. Les spectres des catalyseurs Fe com et X5 ont été obtenus à l'air ambiant.

Tableau 4-7 : Paramètres de fonctionnement du spectrométrie Raman

Paramètre	Unité	Valeur
Filtre notch	Nm	523
Puissance de laser	%	0,01-1
Microscope Objective		50X-100X

4.2.4 Résultats de caractérisation des catalyseurs

Les compositions métalliques des catalyseurs neufs, après la calcination, et les surfaces spécifiques BET sont présentées dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-8 : Propriétés des catalyseurs après calcination à 723 K

Catalyseur	pH _{syn}	Composition des métaux (%)						Surface BET (m ² /g)
		Fe	Cr	Cu	Ce	Ag	Sn	
Fe com		86,7	8,9	4,5	-	-	-	136
A1	7,2±0,2	91,6	8,4	-	-	-	-	63
A2	7,2±0,2	87,1	8,8	4,2	-	-	-	55
A3	8,2±0,2	91,9	-	-	8,1	-	-	77
X1	10±0,1	93,0	-	-	-	7,0	-	n/d
X2	8,2±0,2	85,3	-	-	12,1	2,6	-	n/d
X4	10±0,1	61,0	-	-	31,7	7,2	-	199
X5	10±0,1	71,3	-	-	19,3	9,4	-	57
X6	10±0,1	43,4	-	-	41,2	15,4	-	119
T5	10±0,1	71,0	-	-	20,0	-	9,0	n/d

pH_{syn} est le pH pendant la synthèse du catalyseur par la méthode oxy-coprécipitation

4.3 Analyses des limitations de transferts

Les limitations de transferts dans la réaction catalytique hétérogène devront être évitées pour les études de la cinétique chimique, comme déjà décrit précédemment (*cf.* partie 3.2). Des précautions sont prises pour que la réaction catalytique s'effectue dans des conditions qui assurent que les données de vitesse sont acquises dans le régime limité par les réactions surfaciques. Par conséquent, dans cette partie, les calculs et les tests expérimentaux pour déterminer les conditions opératoires pour l'étude de cinétique de la réaction de RWGS afin de minimiser les effets de limitations de transferts sont présentés.

4.3.1 Limitations par les transferts de chaleur

Dans un procédé de catalyse hétérogène, les gradients de température peuvent être présents en trois régimes [1] : intra-granulaire, interphase solide-gaz et inter-granulaire. Le faible rapport du diamètre du réacteur sur celui des particules de catalyseur et la faible vitesse du gaz induisent une résistance élevée au transfert de chaleur entre la paroi du réacteur et les particules de catalyseur [1]. Il est connu que la porosité à la paroi est plus importante que celle au centre du lit catalytique et qu'il existe un nombre limité de points de contact entre les particules de catalyseur et la paroi du réacteur. Ainsi, la résistance au transfert thermique entre la paroi et les particules de catalyseur est due principalement au film de gaz. [1].

La réaction de RWGS étant endothermique, les gradients de température dans le lit catalytique impactent négativement l'activité catalytique, par la diminution de température. Mears [2] a développé un critère pour évaluer l'importance de transfert radial de la chaleur dans un réacteur catalytique. La résistance de transfert de la chaleur à la paroi du réacteur ne peut pas être négligée si le rapport du diamètre de réacteur, D_R , au diamètre d'une particule de catalyseur, d_p , est inférieur à 100 [3]. Dans notre étude, les rapports D_R/d_p sont compris entre 10 et 200 donc le problème de la limitation de transfert de la chaleur n'est pas négligeable.

Expérimentalement, le problème de limitation de transfert de la chaleur peut être minimisé ou résolu par trois solutions :

- diminuer le diamètre du catalyseur,
- augmenter la vitesse superficielle du gaz,
- augmenter l'aire d'échange de chaleur dans le lit catalytique (par exemple, par la dilution du lit catalytique avec des particules inertes).

Les catalyseurs sont broyés pour diminuer la taille des particules à des diamètres compris entre 100 μm et 200 μm . De trop faibles tailles de catalyseur créent une forte augmentation de la perte de charge dans le réacteur catalytique. Afin d'augmenter la vitesse superficielle du gaz, nous faisons les tests expérimentaux avec un débit d'hydrogène de 75 ml/min, valeur maximale supporté par le montage expérimental.

a. Expériences

Deux tests sont réalisés, en utilisant le catalyseur commercial Fe-com, afin de déterminer l'existence d'une limitation par le transfert de la chaleur dans le réacteur expérimental (cf. 4.2.1). Le premier test est réalisé avec 0,4 g de catalyseur alors que pour le second les 0,4 g de catalyseur sont mélangés avec 0,3 g de particules Al_2O_3 (Alfar Aesar), dont le diamètre moyen est de même que celui de catalyseur (100 μm -200 μm). La dilution du catalyseur augmente la surface d'échange de la chaleur inter-particulaire.

Après le prétraitement, le mélange réactionnel CO_2/H_2 est injecté à l'entrée du réacteur, fonctionnant à 723 K. Le débit de CO_2 varie entre 15 ml/min et 30 ml/min. La première mesure est réalisée après 10 h de test en condition de la réaction de RWGS. Après toute modification du débit, une nouvelle mesure est réalisée après 30 minutes. Un test blanc est fait en utilisant 0,3 g d' Al_2O_3 dans la gamme de température entre 623 et 773 K. Nous

n'avons observé ni la conversion de CO_2 , ni la présence de CO dans les gaz sortie réacteur ; le diluant solide n'est pas un catalyseur actif pour la réaction de RWGS dans la gamme de température étudiée.

b. Résultats

Les flux gazeux en sortie de réacteur après la réaction de RWGS détectés par chromatographie sont le CO_2 , CO , H_2 et l'eau (Fig. 4-4). La présence de méthane ou d'autres gaz n'est pas détectée par la chromatographe gazeuse.

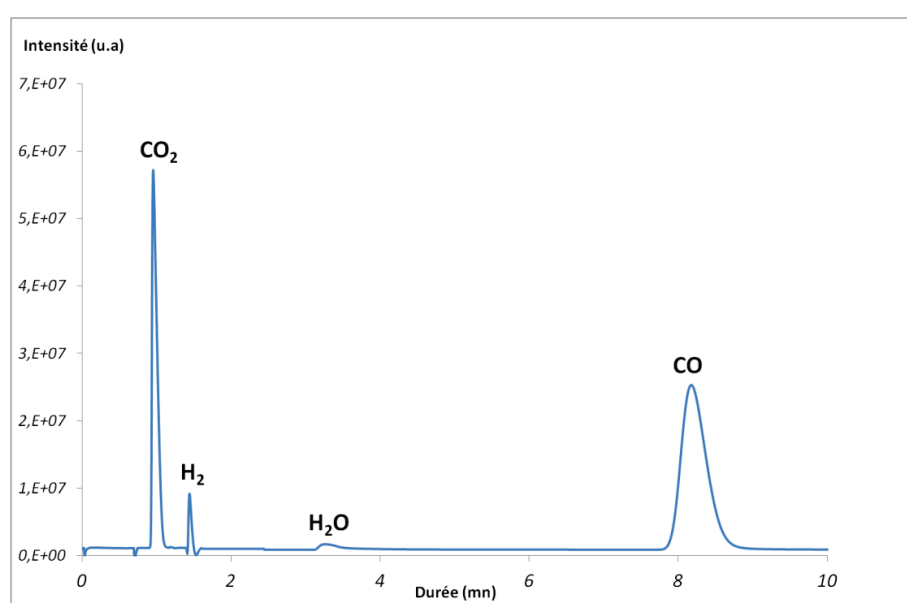


Figure 4-4 : Chromatogramme obtenu en sortie du réacteur RWGS – catalyseur X5 à 723K

Les conversions de CO_2 en CO en fonction du débit de CO_2 , sans et avec dilution par Al_2O_3 , sont représentées sur la figure 4-5 : la vitesse de la réaction est plus élevée lorsque le catalyseur est mélangé avec des particules inertes. On peut donc conclure qu'il y a la limitation par le transfert de la chaleur en absence de dilution.

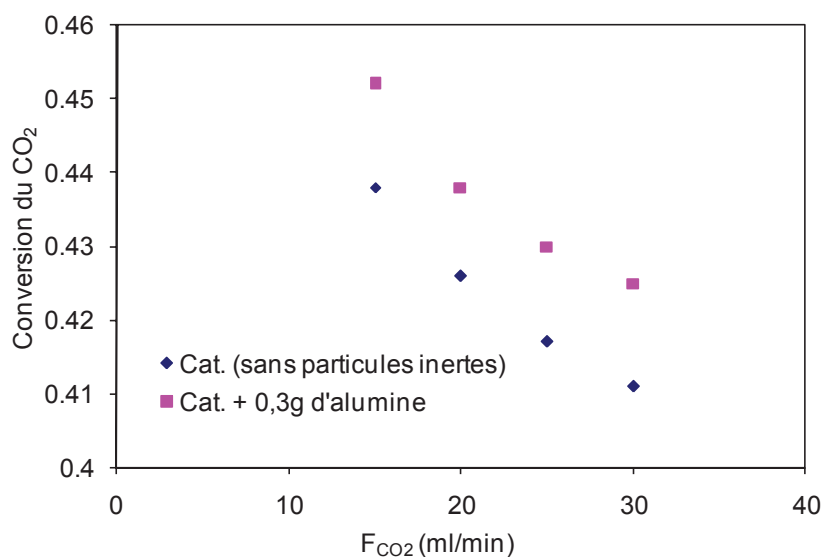


Figure 4-5 : Conversion du CO_2 en fonction du débit de CO_2

Afin de déterminer la proportion de particule inerte à utiliser en fonction d'une quantité de catalyseur, des tests ont été réalisés en utilisant les mêmes conditions opératoires avec 0,4 g de catalyseur dilué avec différentes quantités d'alumine : 0,3 g, 0,6 g et 0,9 g de $\alpha-Al_2O_3$. Les résultats de la figure 4-6 montrent que les gradients de température inter-particulaire peuvent être négligés lorsque le rapport massique entre des particules inertes et catalyseur est supérieure à 1,5.

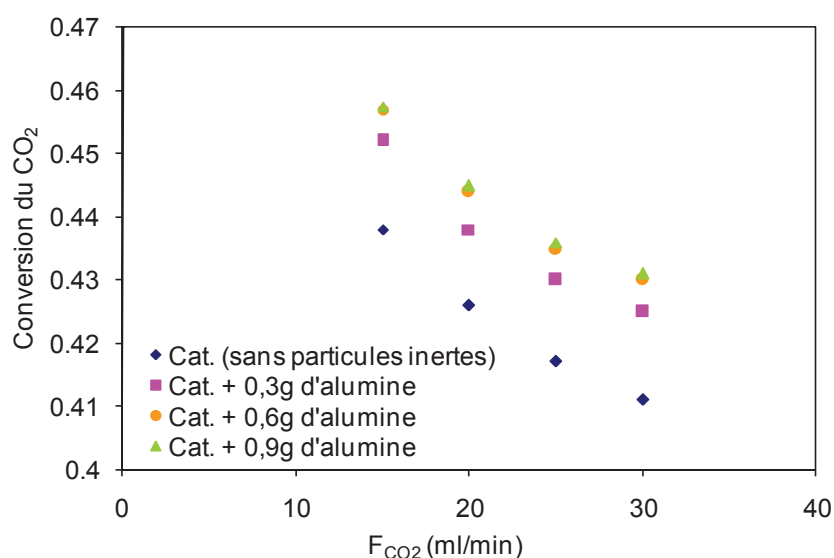


Figure 4-6 : Conversion du CO_2 en fonction du débit de CO_2

4.3.2 *Limitation diffusionnelle externe*

Le critère de Mears [3] est utilisé comme un indicateur pour estimer l'impact de la limitation par la diffusion externe ou interphase. Ce critère s'exprime par:

$$\frac{R' \cdot r_p \cdot n}{k_m \cdot C_A} < 0,15, \quad (4.1)$$

Où R' est la vitesse de la réaction globale observée par unité du volume de lit catalytique ($\text{mol/s}\cdot\text{m}^3$), r_p est le rayon du catalyseur (m), n est l'ordre de la réaction, k_m est le coefficient de transfert de masse (m/s) et C_A est la concentration de réactif A dans le milieu gazeux (mol/m^3). Le coefficient de transfert de masse est calculé par :

$$k_m = \frac{Sh \cdot D}{d_p}, \quad (4.2)$$

où D est le coefficient de diffusion du gaz (m^2/s), d_p est le diamètre de catalyseur (m) et Sh est le nombre de Sherwood. Le coefficient de diffusion du gaz étant approximativement estimé par :

$$D = \frac{1}{\sum_{i=1}^j \frac{y_i}{D_i}}, \quad (4.3)$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v}, \quad (4.4)$$

où D_i est le coefficient de diffusion du gaz i (m^2/s), y_i est la fraction molaire du gaz i , \bar{l} est le libre parcours moyen (m) et \bar{v} est la vitesse moyenne d'une molécule d'un gaz (m/s). Le libre parcours moyen du réactif A est calculé par :

$$\bar{l}_i = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_i^2 p_i}, \quad (4.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann [$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K], T est la température [K], d_i est le diamètre moléculaire du gaz i [m] et p_i est la pression partielle du gaz i [Pa]. La vitesse moyenne d'une molécule d'un gaz est déterminé par :

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (4.6)$$

où R est la constante de gaz parfait [8,314 J/(K-mol)] et M est la masse molaire du gaz i [kg/mol]. Le nombre de Sherwood utilisé dans l'équation (4.7) est déterminé à partir des corrélations [4] :

$$Sh = Re \cdot Sc^{1/3} \cdot j_D. \quad (4.7)$$

$$j_D \varepsilon = 0,357 Re^{-0.359}; \quad 0,416 < \varepsilon < 0,788. \quad (4.8)$$

$$Re = \frac{\rho_g \cdot u \cdot d_p}{\mu_g \cdot (1 - \varepsilon)}. \quad (4.9)$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot D}. \quad (4.10)$$

Où Re est le nombre de Reynold, Sc est le nombre Schmidt, j_D est le facteur de transfert de masse, ε est la porosité du lit catalytique, ρ_g est la masse volumique du gaz (kg/m^3), μ_g est la viscosité du gaz (Pa·s) et u est la vitesse du gaz (m/s). La porosité du lit catalytique est déterminée à partir de la corrélation entre la porosité et le diamètre des particules solides proposée par Yu et al. [5].

$$\varepsilon = 0,40 + 0,60 \exp \left[-0,106 \left(\frac{\rho_p}{Ha} \right)^{0,156} d_p^{0,552} \right]. \quad (4.11)$$

Où ρ_p est la masse volumique de catalyseur (kg/m^3) et Ha est la constante de Hamaker (J). Les paramètres pour l'analyse de la limitation diffusionnelle sont résumés dans le Tableau 4-9. Le calcul de critère de Mears montre que la valeur du terme $\frac{R \cdot r_p \cdot n}{k_m \cdot C_A}$ est inférieure à 0,15 en faisant l'hypothèse que l'ordre de la réaction est égal à l'unité. Dans ces conditions, il n'y a donc pas de limitation par la diffusion externe.

4.3.3 *Limitation diffusionnelle interne*

Le critère de Thiele, ϕ , peut être utilisé comme un indicateur pour estimer si la limitation par la diffusion interne ou intra-granulaire est limitative. Il exprime le rapport entre

la vitesse en régime chimique à celle en régime limité par la diffusion [12]. Dans le cas de particule sphérique, ce critère s'écrit alors :

$$\varphi = \left(\frac{r_p}{3} \right) \sqrt{\frac{k}{D_e}}. \quad (4.12)$$

Où r_p est le rayon du catalyseur (m), k est la constante de vitesse spécifique volumique [s^{-1}] et D_e est le coefficient de diffusion effective [m^2/s]. Un facteur d'efficacité du grain catalytique, η , définie comme le rapport de la vitesse de réaction observé à la vitesse que l'on aurait obtenue en absence de limitations diffusionnelle intra-granulaires, peut s'exprimer par l'équation suivant dans le cas d'une réaction isotherme, d'ordre apparent égal à l'unité.

$$\eta = \frac{3\varphi \coth 3\varphi - 1}{3\varphi^2}. \quad (4.13)$$

Lorsque le critère de Thiele est très inférieur à 1, la cinétique est régie par la réaction chimique et le facteur d'efficacité se rapproche de l'unité. La diffusion dans le grain poreux est simulée par la diffusion dans un milieu équivalent homogène avec un coefficient de diffusion effectif, D_e [12]. Dans un pore cylindrique droit, le coefficient de diffusion peut s'exprimer en fonction des coefficients de diffusion en régime de Knudsen et du coefficient de diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion global, D^* , et le coefficient de diffusion effective sont calculés à partir des corrélations, exprimé par [7] :

$$\frac{1}{D^*} = \frac{1}{D} + \frac{1}{D_{Kn}}. \quad (4.14)$$

$$D_e = D^* \cdot \frac{\varepsilon}{\tau}. \quad (4.15)$$

Où ε est la porosité, τ est la tortuosité, D est le coefficient de diffusion du gaz [m^2/s], D^* est le coefficient de diffusion global [m^2/s] et D_{Kn} est le coefficient de diffusion de Knudsen [m^2/s]. La valeur numérique de la tortuosité est typiquement comprise entre 3 et 4 [9]. Le coefficient de diffusion de Knudsen est déterminé à partir de :

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} d_{pore} \cdot \bar{v}. \quad (4.16)$$

Où \bar{u} est la vitesse moyenne d'une molécule d'un gaz (m/s) et d_{pore} est le diamètre du pore de catalyseur [m]. Le critère de Thiele calculé dans la condition opératoire pour l'étude de catalyseur RWGS (Tableau 4-9) est 0,31, donc inférieur à 1 et le facteur d'efficacité est égal à 0,95. La limitation par la diffusion interne peut être négligée dans ces conditions opératoires.

Le nombre de Biot de transfert de masse est un nombre sans dimension qui représente le rapport de la résistance de diffusion interne à la résistance de diffusion externe, exprimé par :

$$Bi_m = \frac{k_m \cdot L}{D_e}; \quad L = \frac{V_p}{S_p} \quad (4.17)$$

Où D_e est le coefficient de diffusion effective [m^2/s], k_m est le coefficient de transfert de masse [m/s], L est la longueur caractéristique [m], V_p est le volume d'un catalyseur [m^3] et S_p est l'aire d'un catalyseur [m^2]. Lorsque le nombre de Biot de transfert de masse est supérieur à l'unité, la résistance de diffusion interne est plus grande par rapport à la résistance de diffusion externe. Le calcul du nombre de Biot de transfert de masse dans la condition opératoire pour l'étude de catalyseur RWGS est supérieur à l'unité donc la vitesse de diffusion externe est plus grande par rapport à la vitesse de diffusion interne. Les vitesses des processus du cycle catalytique hétérogène sont dans l'ordre ci-dessous :

$$\text{Vitesse}_{\text{Diffusion externe}} > \text{Vitesse}_{\text{Diffusion interne}} > \text{Vitesse}_{\text{Réactions chimiques}}$$

Tableau 4-9 : Paramètres pour l'étude de la limitation par la diffusion

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur	Référence
<i>Propriétés de catalyseur</i>				
Diamètre moyen de catalyseur	d _p	m	1,5·10 ⁻⁴	[6]
Porosité	ε		0,49	
Constante de Hamaker	Ha	J	25·10 ⁻²⁰	
Masse volumique	ρ _p	kg/m ³	1100	
Diamètre du pore	d _{pore}	m	5·10 ⁻⁹	
Tortuosité	τ		3	
<i>Conditions opératoires</i>				
Température	T	K	723,15	
Pression	P	kPa	101,325	
Diamètre de réacteur	D _R	m	0,02	

Paramètres constantes

Constante de Boltzmann	k_B	$m^2 \cdot kg / (s^2 \cdot K)$	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Constante de gaz parfait	R	J/(K·mol)	8,314

Propriétés de transport du gaz

Rapport molaire H ₂ /CO ₂			3	
Masse volumique du mélange de gaz	ρ_g	kg/m ³	0,21	*
Vitesse superficielle	u	m/s	$5,31 \cdot 10^{-3}$	
Viscosité du mélange de gaz	μ_g	Pa·s	$2,29 \cdot 10^{-5}$	*
Diamètre moléculaire de CO ₂	d_{CO_2}	m	$3,6 \cdot 10^{-10}$	[10]
Diamètre moléculaire de H ₂	d_{H_2}	m	$2,4 \cdot 10^{-10}$	[11]
Libre parcours moyen de CO ₂	λ_{CO_2}	m	$6,9 \cdot 10^{-7}$	
Libre parcours moyen de H ₂	λ_{H_2}	m	$3,5 \cdot 10^{-7}$	
Vitesse moyenne d'une molécule CO ₂	\bar{v}_{CO_2}	m/s	590	
Vitesse moyenne d'une molécule H ₂	\bar{v}_{H_2}	m/s	2767	
Coefficient de transfert de masse	k_m	m/s	$5,9 \cdot 10^{-2}$	
Coefficient de diffusion	D	m ² /s	$2,4 \cdot 10^{-4}$	
Coefficient de diffusion de Knudsen	D_{Kn}	m ² /s	$9,8 \cdot 10^{-7}$	
Coefficient de diffusion globale	D^*	m ² /s	$2,4 \cdot 10^{-6}$	
Coefficient de diffusion effective	D_e	m ² /s	$3,8 \cdot 10^{-7}$	

Paramètres de résultats expérimentaux

Vitesse de la réaction observée (723 K)	R	mol/(m ³ ·s)	253
Concentration de CO ₂	C_{CO_2}	mol/m ³	4,21
Constante de vitesse spécifique volumique	k	s ⁻¹	60

Critère d'analyse des limitations diffusionnelles

$\frac{R \cdot r_p \cdot n}{k_m \cdot C_A}$		0,07
Critere de Thiele	φ	0,31
Facteur d'efficacité	η	0,95
Nombre de Biot de transfert de masse	Bi_m	23

*Les valeurs sont déterminées par le logiciel ProSim

4.4 Etude de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité du catalyseur RWGS : effet du support

L'oxyde de chrome CrO_3 est généralement utilisé comme support des catalyseurs commerciaux à base de fer pour les réactions WGS et RWGS. Un inconvénient majeur de l'utilisation du CrO_3 est que cet oxyde est hautement toxique, corrosif et cancérigène.

Le remplacement de Cr, partiellement ou totalement, par des éléments non-toxiques a été étudié afin de développer des catalyseurs à base de fer pour l'application des réactions WGS et RWGS [21]. L'oxyde de cérium CeO_2 est pris en compte dans cette étude comme support pour les catalyseurs RWGS. Le CeO_2 n'est pas toxique et son point de fusion est élevé, comparable au point de fusion de Cr_2O_3 .

Afin d'étudier l'effet des supports sur l'activité, la sélectivité et la stabilité, trois catalyseurs synthétisées, A1 (Fe/Cr), A2 (Fe/Cr/Cu) et A3 (Fe/Ce), sont testés avec les conditions exprimées dans le Tableau 4-2 (723 K et 773 K, 101,325 kPa, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, GHSV = 600 $\text{Nm}^3/(\text{kg}\cdot\text{h})$). Les activités catalytiques sont déterminées à 100 kPa. L'activité du catalyseur, α , est définie comme étant la quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle s'exprime par l'équation suivante :

$$\alpha = F_{\text{CO}_2} \cdot (X_{\text{CO}_2} / W_{\text{cat}}). \quad (4.18)$$

Avec α qui est l'activité catalytique [$\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min})$], F_{CO_2} le flux molaire de CO_2 [mmol/min], X_{CO_2} la fraction de CO_2 converti et W_{cat} le poids du catalyseur [g]. La sélectivité du CO est définie par :

$$\text{Sélectivité é} = \frac{\text{CO produit (mmol / min)}}{\text{CO}_2 \text{ converti (mmol / min)}} \times 100\% \quad (4.19)$$

Avant de comparer le résultat de l'activité catalytique des catalyseurs que nous avons développés avec celle du catalyseur commercial Fe com, il est d'abord nécessaire de déterminer l'activité catalytique d'un catalyseur A2 (Fe/Cr/Cu) synthétisé par notre procédé, afin de s'affranchir d'éventuels effets dus à des modes de synthèse différents. Les catalyseurs Fe com et A2 ont la même fraction massique de métaux (87% Fe, 9% Cr et 4% Cu) et les résultats sont présentés dans la partie 4.4.1. Dans la partie 4.4.2, les activités des catalyseurs A1 (Fe/Cr), A2 (Fe/Cr/Cu) et A3 (Fe/Ce) sont présentées pour étudier l'effet du support.

4.4.1 *Activités et sélectivités des catalyseurs Fe/Cr/Cu*

La formation de méthane n'est pas détectée lorsque les catalyseurs Fe com et A2 sont utilisés aux températures de 723 K et 773 K

Les activités catalytiques mesurées pour le catalyseur Fe com sont supérieures à celles obtenues pour le catalyseur A2 aux températures de 723 et 773 K bien que les compositions métalliques soient identiques (*cf.* figure 4-7 et figure 4-8). Cela peut être expliqué par le fait que la surface spécifique BET du catalyseur A2 ($55 \text{ m}^2/\text{g}$) est largement inférieure à celle du catalyseur Fe com ($136 \text{ m}^2/\text{g}$).

A la température de 723 K, l'activité du catalyseur A2 atteint sa valeur maximale au bout de 14 h, c'est à dire plus rapidement que dans le cas du catalyseur Fe com (27 h). Après avoir atteint son maximum, l'activité catalytique du catalyseur Fe com diminue à 67% de sa valeur maximale 60 h après le début de la réaction. Au bout de ce même temps, l'activité catalytique du catalyseur A2 diminue à 47% de sa valeur maximal donc l'activité du catalyseur A2 diminue plus rapidement que celle du catalyseur Fe com.

La Figure 4-8 montre qu'à la température de 773 K, l'activité catalytique atteint sa valeur maximale pour les deux catalyseurs après 1 h de réaction. L'activité catalytique du catalyseur Fe com diminue ensuite à 67% de sa valeur maximale après 60 h de réaction lorsqu'elle est de 61% avec le catalyseur A2. A 723 K, l'activité du catalyseur A2 diminue donc plus vite que celle du catalyseur Fe com. De plus, les Figures 4-7 et 4-8 montrent que l'activité du catalyseur Fe com diminue de manière similaire à 723 et 773 K.

Concernant la sélectivité, les Figures 4-9 et 4-10 montrent que le catalyseur A2 a une meilleure sélectivité par rapport au catalyseur Fe com pour les 60 premières heures de fonctionnement. Les sélectivités des catalyseurs Fe com et A2 diminuent avec la même tendance après 60 heures de fonctionnement dans la condition de réaction de RWGS à 723 K.

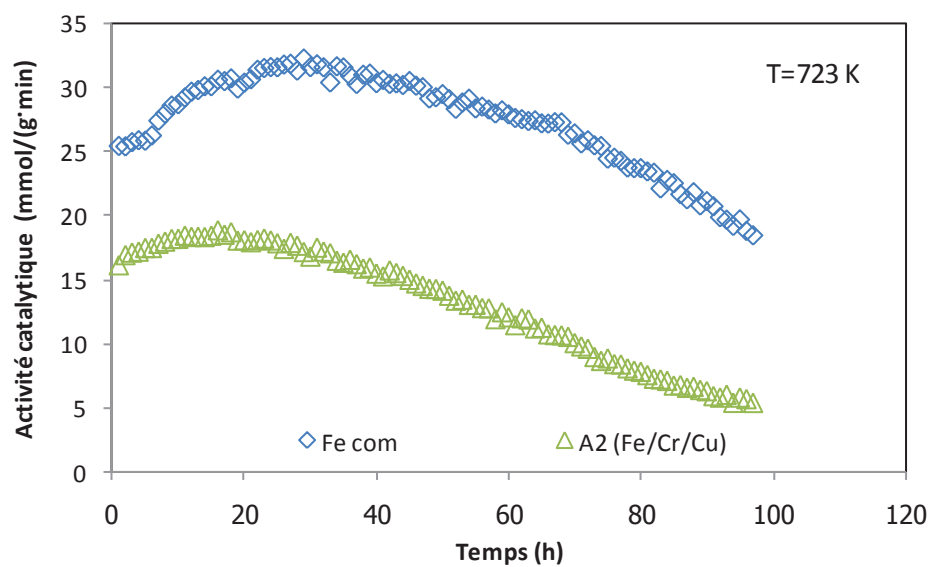


Figure 4-7 : Activité des catalyseurs Fe com et A2 à 723 K

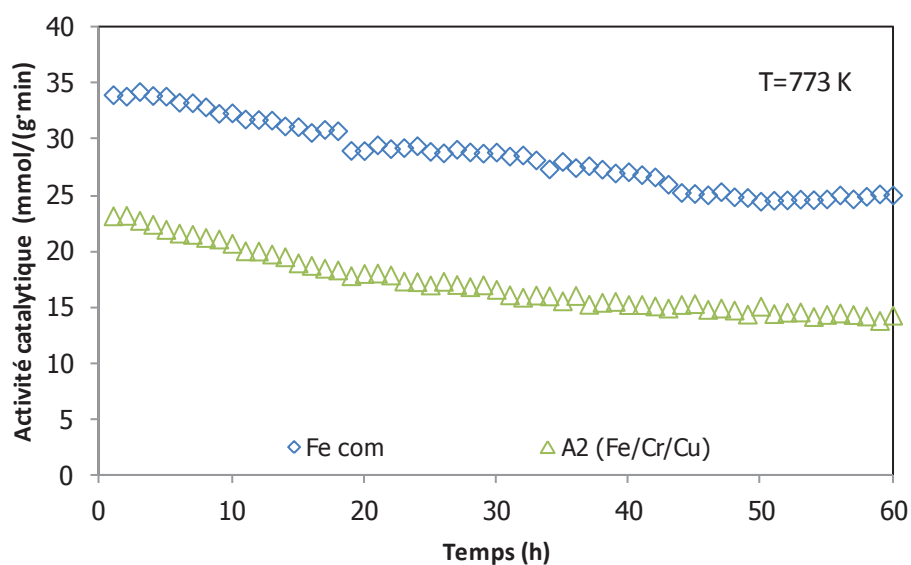


Figure 4-8 : Activité des catalyseurs Fe com et A2 à 773 K

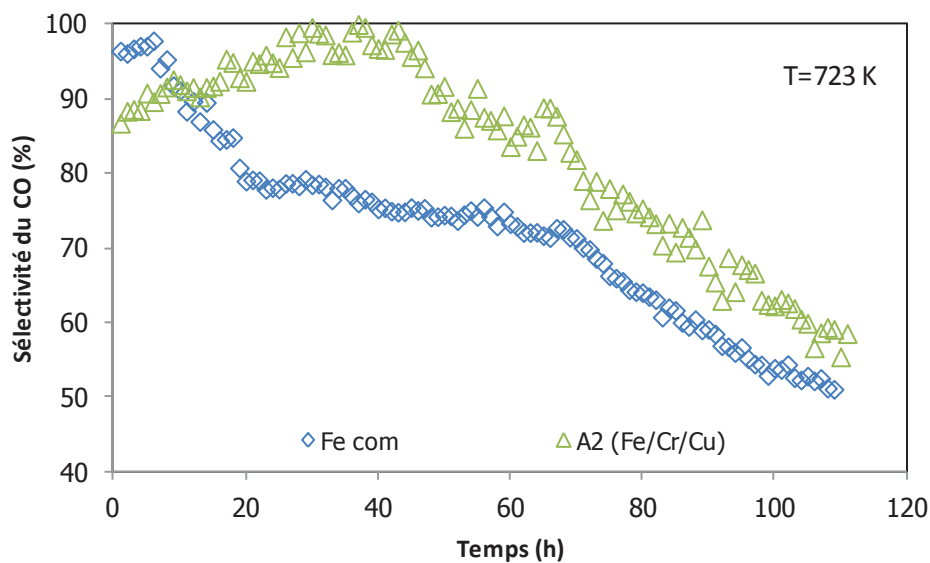


Figure 4-9 : Sélectivité des catalyseurs Fe com et A2 à 723 K

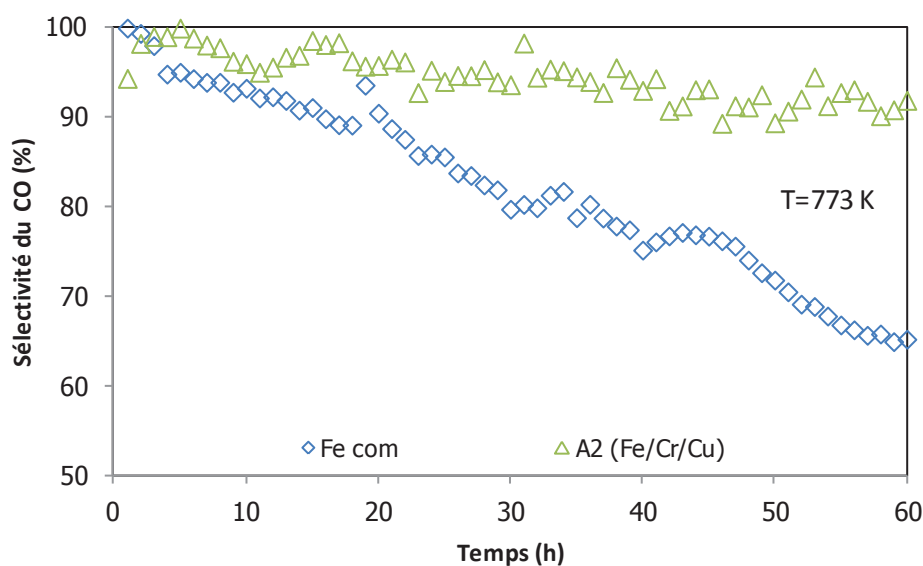


Figure 4-10 : Sélectivité des catalyseurs Fe com et A2 à 773 K

4.4.2 Activités et sélectivités des catalyseurs Fe/Cr et Fe/Ce

Un test à blanc est fait dans les conditions de la réaction de RWGS en utilisant 100 mg d' Al_2O_3 et 10 mg de CeO_2 . En utilisant la chromatographie pour détecter les gaz, nous n'avons observé ni la conversion de CO_2 , ni la présence de CO dans les gaz de sortie du réacteur. Le CeO_2 ne fonctionne donc pas comme catalyseur pour la réaction de RWGS dans la gamme de température entre 723 et 773 K.

Les activités catalytiques et les sélectivités des catalyseurs Fe/Ce (A1), Fe/Cr/Cu (A2), et Fe/Ce (A3) aux températures de 723 K et 773 K (Figures 4-11, 4-12), montrent que les activités atteignent leurs valeurs maximales après 14 heures de test pour les catalyseurs Fe/Ce et Fe/Cr/Cu et après 6 heures pour le catalyseur Fe/Cr à la température de 723 K. A cette température, l'activité catalytique atteint son maximum après une heure de réaction pour les catalyseurs Fe/Cr et Fe/Cr/Cu et l'activité catalytique du Fe/Ce atteint sa valeur maximale 6 heures de réaction. Par conséquent, le temps nécessaire pour activer un catalyseur à base de fer pour la réaction de RWGS dépend de différents paramètres tels que la méthode de synthèse du catalyseur, le type de support du catalyseur, l'additif et la température de fonctionnement.

Les catalyseurs peuvent être classés en fonction de leurs activités catalytiques α pour la conversion du CO₂, à 723 et 773 K suivant l'ordre :

$$\text{Fe/Ce (A3)} > \text{Fe/Cu/Cr (A2)} > \text{Fe/Cr (A1)}$$

Le catalyseur à base de Fe/Ce (A3) a la meilleure activité catalytique et la plus grande surface spécifique parmi les trois catalyseurs synthétisés. Les surfaces spécifiques BET de Fe/Cr et Fe/Ce sont de 63 m²/g et 77 m²/g respectivement. Les activités du catalyseur à base de fer sans additif, aux températures de 723 et 773 K, sont doublées lorsque le support en Cr₂O₃ est remplacé par le support en CeO₂. Les deux raisons suivantes peuvent expliquer l'augmentation de l'activité catalytique due au changement de support :

- le nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur Fe/Ce est plus élevé que celui du catalyseur Fe/Cr,
- sur la surface Fe/Ce, l'énergie d'activation de l'étape limitante en régime cinétique de la réaction de RWGS est inférieure par rapport à celle sur la surface de Fe/Cr.

A la température de 723 K, les sélectivités des catalyseurs Fe/Ce, Fe/Cu/Cr et Fe/Cr au cours de 50 heures de fonctionnement sont comprises entre 90 à 99%. Par contre, à la température de 773 K, les sélectivités de Fe/Ce et Fe/Cr baissent plus rapidement que celle de Fe/Cr/Cu. Ce résultat expérimental est en accord avec le calcul des constantes d'équilibres présenté au chapitre 3.5.4. Le cuivre est un additif prometteur pour diminuer la constante d'équilibre pour la dissociation de CO en carbone.

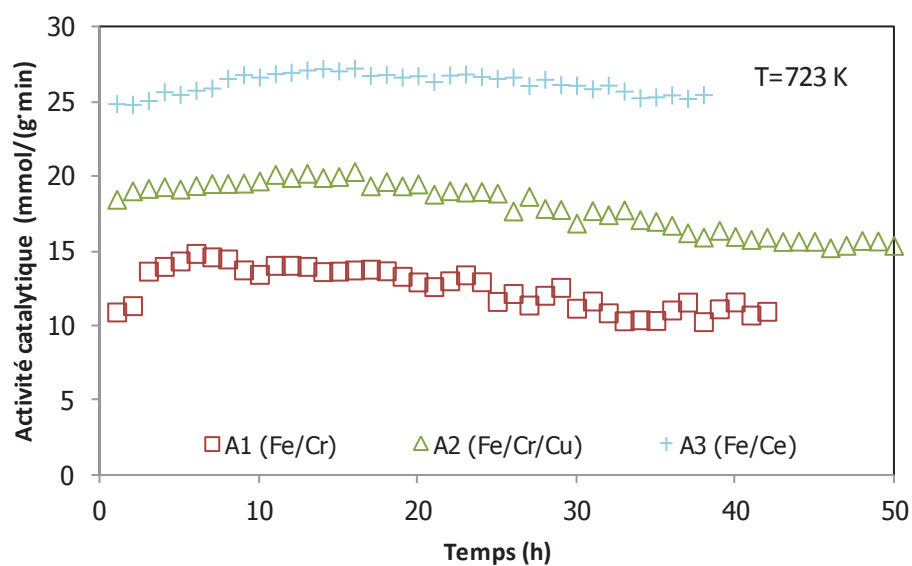


Figure 4-11 : Activité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 723 K

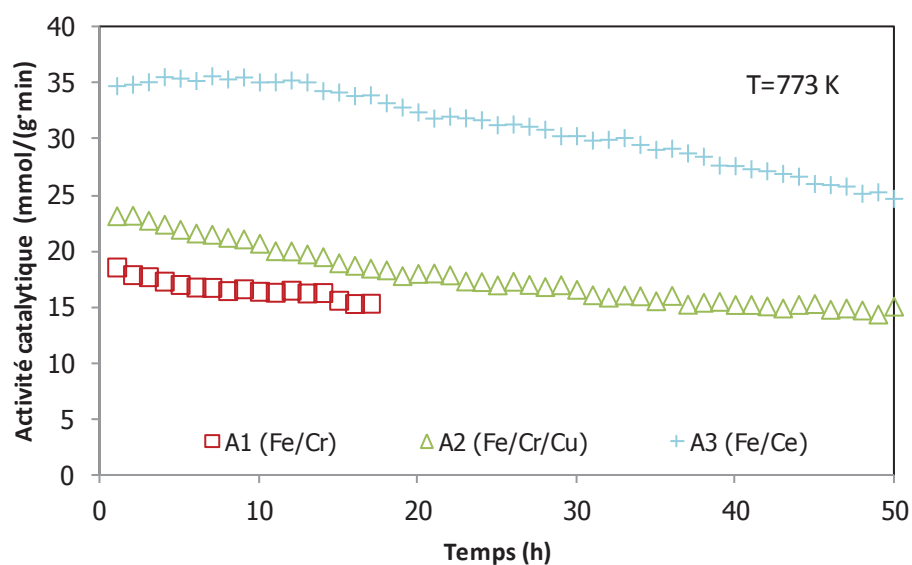


Figure 4-12 : Activité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 773 K

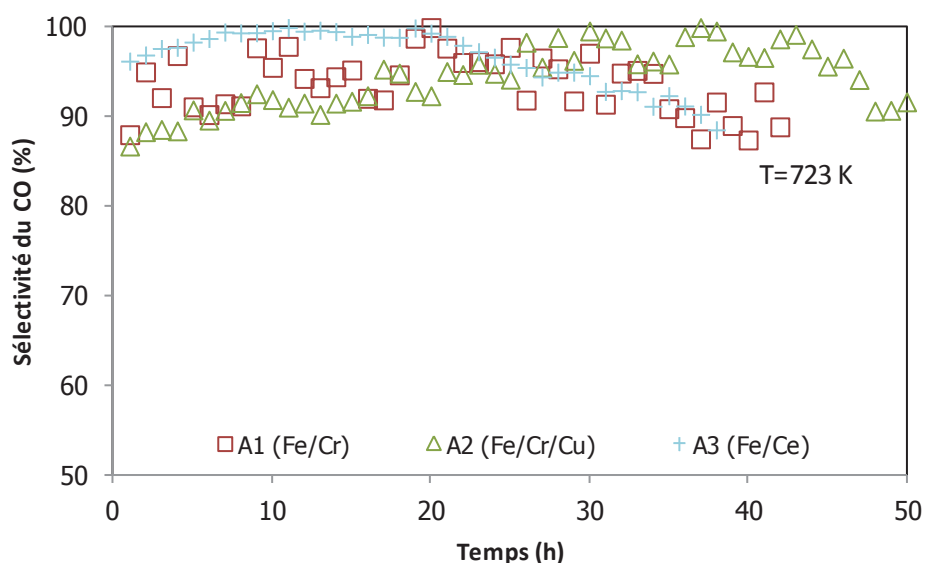


Figure 4-13 : Sélectivité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 723 K

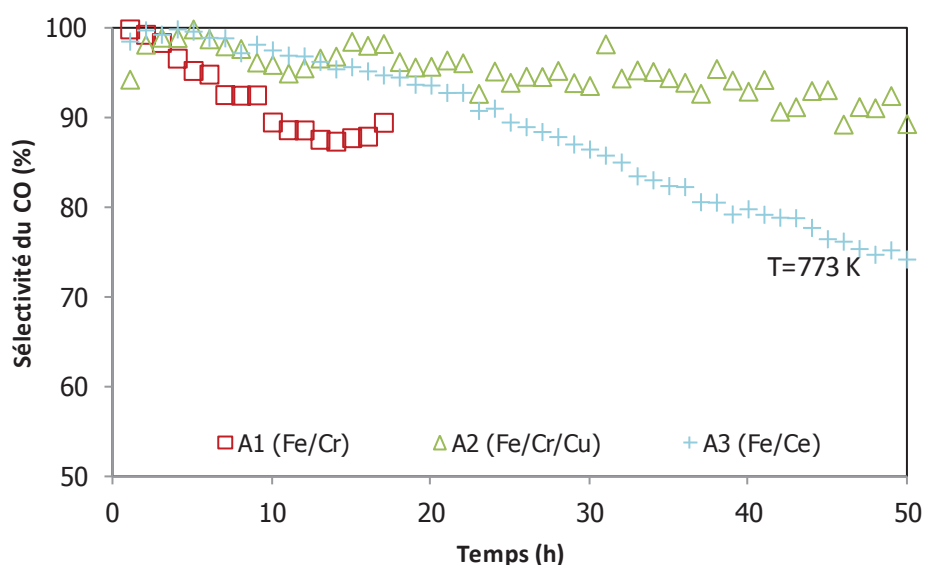


Figure 4-14 : Sélectivité des catalyseurs A1, A2 et A3 à 773 K

4.5 Etude de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs RWGS : effet de l'additif Ag

L'ajout d'argent pour améliorer la sélectivité et la stabilité des catalyseurs à base de fer a été étudié d'un point de vue théorique par l'analyse micro-cinétique présentée au chapitre 3. Des mesures expérimentales ont été réalisées pour valider les conclusions de cette approche. Les expériences sont faites en deux étapes :

- Etape I : Etude des catalyseurs Fe/Ce synthétisés à pH 8,2 sans et avec Ag
- Etape II : Etude des catalyseurs Fe/Ce/Ag synthétisés à pH 10.

Les conditions expérimentales de la réaction de RWGS sont présentées dans le Tableau 4-2 (723 K et 773 K, 101,325 kPa, $H_2/CO_2 = 3$, GHSV = 600 $Nm^3/(kg \cdot h)$).

4.5.1 *Activité du catalyseur Fe/Ce/Ag synthétisé à pH 8,2*

Les activités catalytiques et les sélectivités des catalyseurs Fe/Ce (A3) et Fe/Ce/Ag (X2), aux températures de 723 K et 773 K, sont présentées dans les Figures ci-dessous.

A la température de 723 K, les activités maximum des catalyseurs A3 et X2 sont obtenues après 14 heures et 23 heures respectivement alors qu'à 773K cette différence disparaît : les activités maximum sont obtenues après 6h pour les deux catalyseurs.

A la température de 723 K, l'activité catalytique maximale du catalyseur A3 est significativement supérieure à celle du catalyseur X2 (Figure 4-15) cependant les performances de A3 diminuent plus rapidement que celles du catalyseur X2 après 50 heures de réaction à 723 K. La stabilité du catalyseur Fe/Ce/Ag est donc meilleure que celles de Fe/Ce pour une température de fonctionnement de 723 K.

La sélectivité du catalyseur X2 à 723 K est la seule qui augmente et reste stable après 100 heures de réaction. A 773 K, les sélectivités des catalyseurs A3 et X2 ont tendance à diminuer avec le temps.

Pour expliquer les évolutions des activités et des sélectivités, une étude plus approfondie devrait être menée pour comprendre comment les sites actifs à la surface du catalyseur évoluent en fonction de la température et du temps de réaction.

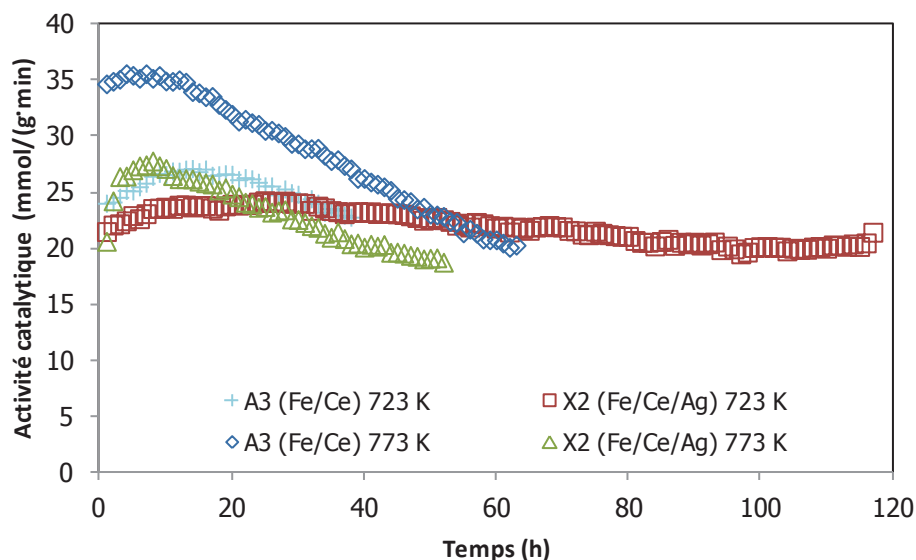


Figure 4-15 : Activité des catalyseurs A3 et X2

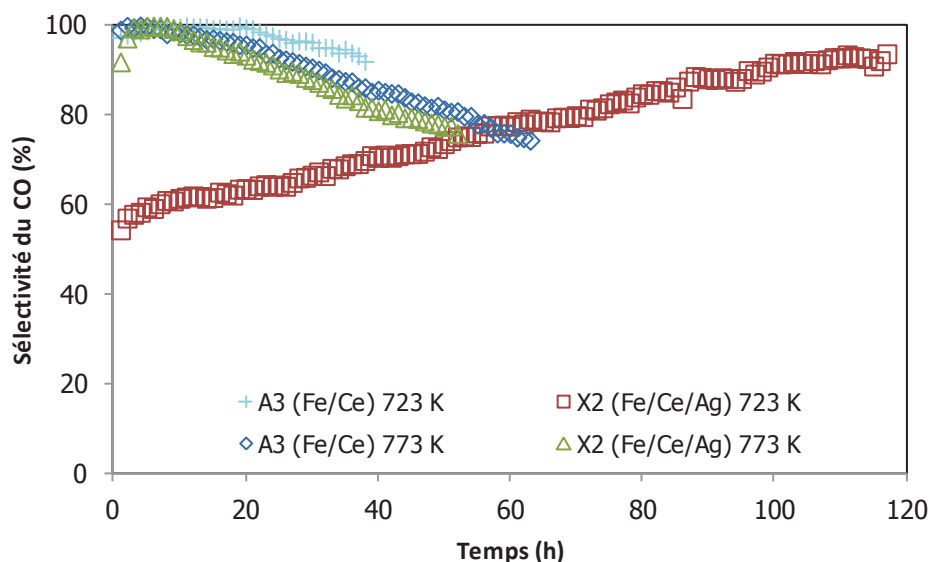


Figure 4-16 : Sélectivité des catalyseurs A3 et X2

4.5.2 *Activité et sélectivité du catalyseur Fe/Ce/Ag synthétisé à pH 10*

Les Figures 4-17 à 4-18 présentent les activités catalytiques et les sélectivités des catalyseurs Fe/Ag (X1) et Fe/Ce/Ag (X4, X5 et X6) synthétisés à pH 10, aux températures de 723 K et 773 K.

Le Tableau 4-10 montre que le temps de réaction nécessaire pour atteindre l'activité catalytique maximale augmente avec la fraction massique de l'argent.

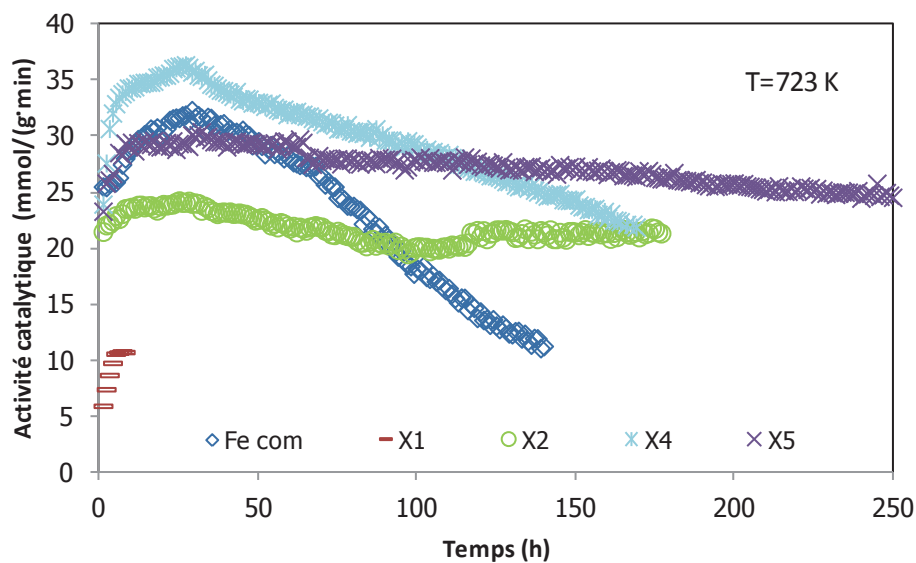


Figure 4-17 : Activité des catalyseurs à 723 K

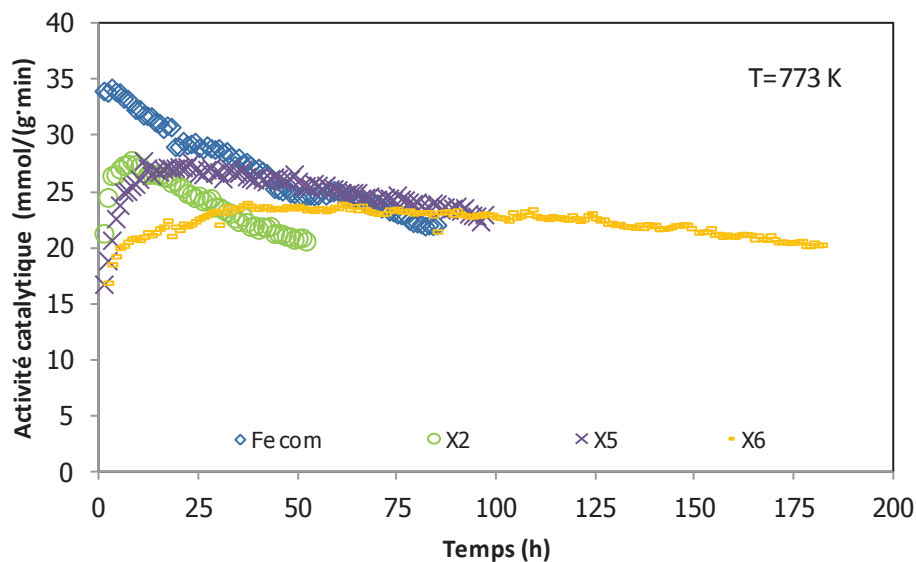


Figure 4-18 : Activité des catalyseurs à 773 K

Tableau 4-10 : Temps de réaction pour atteindre l'activité maximale

Catalyseur Fe/Ce/Ag	Fraction d'Ag (%)	Temps (h)	
		T = 723 K	T = 773 K
X2	2,6	23	6
X4	7,2	25	-
X5	9,4	32	11
X6	15,4	-	31

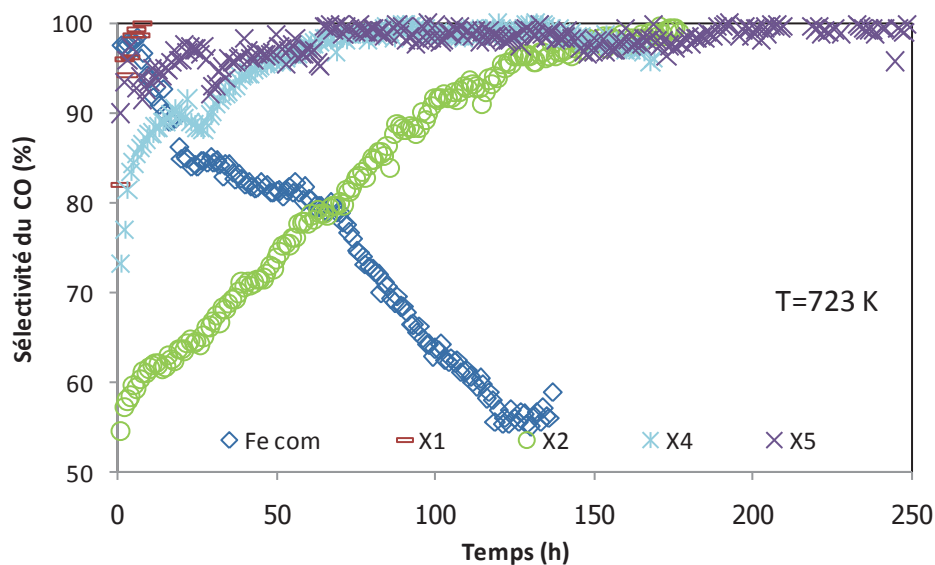


Figure 4-19 : Sélectivité des catalyseurs à 723 K

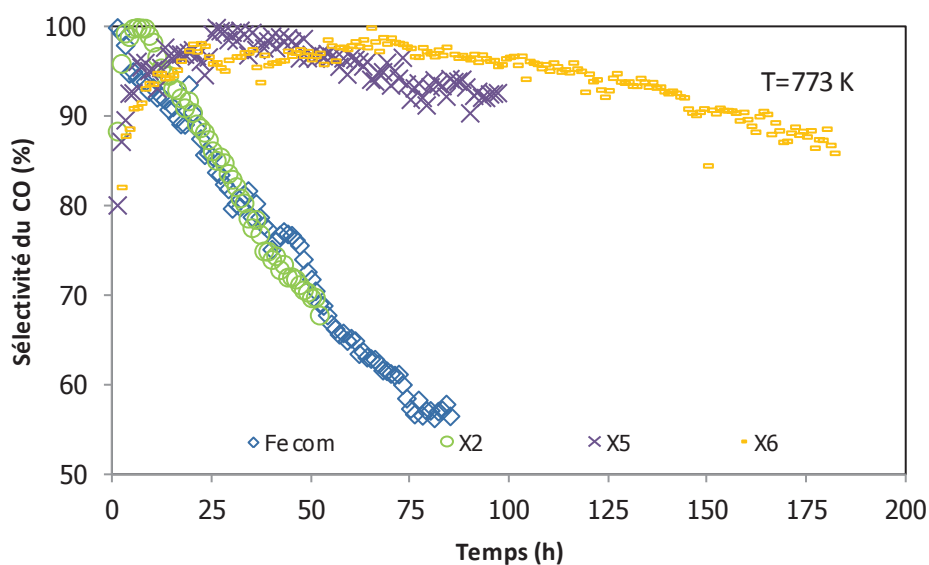


Figure 4-20 : Sélectivité des catalyseurs à 773 K

L'activité du catalyseur Fe/Ag sans support (X1) est très basse comparée aux autres catalyseurs à 723 K (Figure 4-17). Les températures Hüttig de Fe et Ag métallique étant de 543 K et 371 K respectivement (*cf.* Tableau 4-13), la désactivation rapide par frittage peut être une explication de cette observation.

Pour la réaction de RWGS à 723 K, l'activité du catalyseur X4 est supérieure à celles de Fe com et X5 pendant les 50 premières heures de réaction (Figure 4-17). L'activité du

catalyseur X5 (9,4% Ag) est assez stable pendant 250 heures de réaction et devient supérieure par rapport à l'activité de Fe com après 75 heures de réaction. Cependant, l'activité du catalyseur X4 (7,2%Ag) baisse moins rapidement que celle du catalyseur Fe com.

Pour la réaction de RWGS à 773 K, l'activité du catalyseur Fe com est supérieure à celles des catalyseurs X5 et X6 pendant les 50 premières heures de la réaction (Figure 4-18). Cependant, du fait que les activités des catalyseurs X5 et X6 baissent moins rapidement par rapport à celle du catalyseur Fe com, les activités des catalyseurs X5 et X6 deviennent plus élevées que celle du catalyseur Fe com après respectivement 32 et 46 heures de réaction.

Les sélectivités du CO pour la réaction de RWGS des catalyseurs X4, X5 et X6 sont plus élevées que celle du catalyseur Fe com pour les températures de 723 et 773 K. La valeur moyenne de la sélectivité augmente avec le pourcentage métallique d'argent car l'ajout d'Ag dans un catalyseur à base de fer peut diminuer la formation de carbone ce qui peut expliquer la meilleure stabilité du catalyseur Fe/Ce/Ag synthétisé à pH 10 rapport au catalyseur conventionnel Fe/Cr/Cu.

Cependant, on remarque que les sélectivités des catalyseurs X2, synthétisés à pH 8,2 (2.6 % Ag), et Fe com ont tendance à baisser à 773 K.

4.6 Analyse de la désactivation des catalyseurs RWGS

4.6.1 *Constante cinétique de la désactivation*

Dans ce travail, l'étude de la cinétique de la désactivation est basée sur une corrélation empirique, exprimée par :

$$r_d = -\frac{d\alpha}{dt} = k_d(T)\alpha^{n_d}. \quad (4.20)$$

Avec r_d qui est la vitesse de désactivation [$\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h}^2)$], α l'activité catalytique [$\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{min})$], t le temps [h], $k_d(T)$ la constante de vitesse de désactivation qui est en fonction de la température et n_d l'ordre cinétique de la désactivation.

L'évolution de α d'après l'équation (4.20) peut être écrit en plusieurs formes dépendant de l'ordre cinétique de la désactivation. L'ordre premier ($n_d = 1$) et l'ordre second ($n_d = 2$) sont généralement utilisés. Les solutions sont exprimées ci-dessous :

$$\alpha_t = \alpha_0 - k_d t; \quad n_d = 0. \quad (4.21)$$

$$\ln \alpha_t = \ln \alpha_0 - k_d t; \quad n_d = 1. \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{\alpha_t} = \frac{1}{\alpha_0} + k_d t; \quad n_d = 2. \quad (4.23)$$

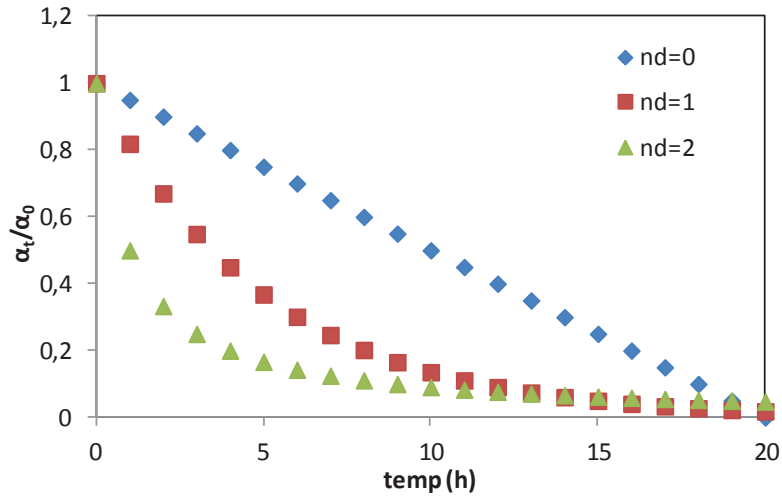


Figure 4-21 : Evolution de l'activité catalytique lors de la désactivation ; k_d égale à $0,05 \text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{h}^2)$ pour l'ordre zéro, égale à $0,2 \text{ h}^{-1}$ pour l'ordre premier et égale à 1 g/mol pour l'ordre second

Afin de déterminer la constante de vitesse de la désactivation, nous faisons des calculs de régression pour estimer les valeurs d'activités catalytiques expérimentales avec les équations (4.21-4.23). Les constantes de la désactivation et leurs coefficients de détermination, R^2 , sont présentées dans le Tableau 4-11.

Les constantes de la vitesse de désactivation, k_d , du catalyseur Fe com sont plus faibles que celles du catalyseur A2 dans les modèles de désactivation des ordres premier et second aux températures de 723 et 773 K.

Les valeurs de k_d des catalyseurs RWGS baissent dans les ordres suivants :

$T = 723 \text{ K}, \quad A2 > \text{Fe com} > X4 > X5,$

$T = 773 \text{ K}, \quad A2 > \text{Fe com} > X5 > X6.$

Les catalyseurs Fe/Cr/Cu sont désactivés plus rapidement que les catalyseurs Fe/Ce/Ag dans les conditions de la réaction de RWGS.

Tableau 4-11 : Constante de vitesse de la désactivation

Catalyseur	$n_d = 0$		$n_d = 1$		$n_d = 2$	
	k_d (mol/(g·h ²))	R^2	k_d (h ⁻¹)	R^2	k_d (g/mol)	R^2
<i>T = 723 K</i>						
Fe com	0,0102	0,982	0,0085	0,969	0,0079	0,908
A2	0,0085	0,982	0,0132	0,966	0,0233	0,887
X4	0,0061	0,992	0,0036	0,989	0,0021	0,979
X5	0,0014	0,948	0,0009	0,949	0,0005	0,949
<i>T = 773 K</i>						
Fe com	0,0104	0,966	0,0067	0,984	0,0044	0,992
A2	0,0091	0,915	0,0085	0,947	0,0081	0,972
X5	0,0033	0,944	0,0022	0,937	0,0015	0,928
X6	0,0016	0,904	0,0013	0,892	0,0010	0,880

4.6.2 *Discussion sur la désactivation des catalyseurs RWGS*

La réaction de RWGS est endothermique donc l'activité catalytique augmente globalement si la température augmente. Cependant, on observe que l'activité du catalyseur X5 (Fe/Ce/Ag) à 773 K est inférieure par rapport à celle à 723 K (*cf.* Figure 4-22). Pour le catalyseur Fe com, l'activité à 773 K est supérieure à celle à 723 K au début de la réaction mais diminue rapidement et, au bout de 19 h, devient inférieure à l'activité à 723 K.

Une raison possible de la désactivation du catalyseur lors de la réaction de RWGS est l'encrassement par des espèces carbonées lié à la dissociation du CO. Si cela est la seule explication, la sélectivité du CO des catalyseurs à 773 K devrait être significativement plus basse que celle à 723 K afin que l'activité catalytique à 773 K soit plus basse que celle à 723 K.

Cependant, en observant les sélectivités du CO pour les catalyseurs Fe com et X5 on constate que pour les deux catalyseurs la sélectivité est du même ordre de grandeur pour les fonctionnements à 723 K et 773 K (*cf.* Figure 4-23). Les sélectivités moyennes de CO pour le catalyseur X5 et Fe com pendant 80 heures sont présentées dans le Tableau 4-11.

Tableau 4-12 : Sélectivité moyenne du CO des catalyseurs Fe com et X5

Catalyseur	Sélectivité	
	T = 723 K	T = 773 K
Fe com	78	76
X5	90	96

Cette observation met en évidence qu'il existe un deuxième mécanisme (autre que le dépôt de C) responsable de la baisse de l'activité des catalyseurs à base de fer dans la gamme de température étudiée (723 K-773 K).

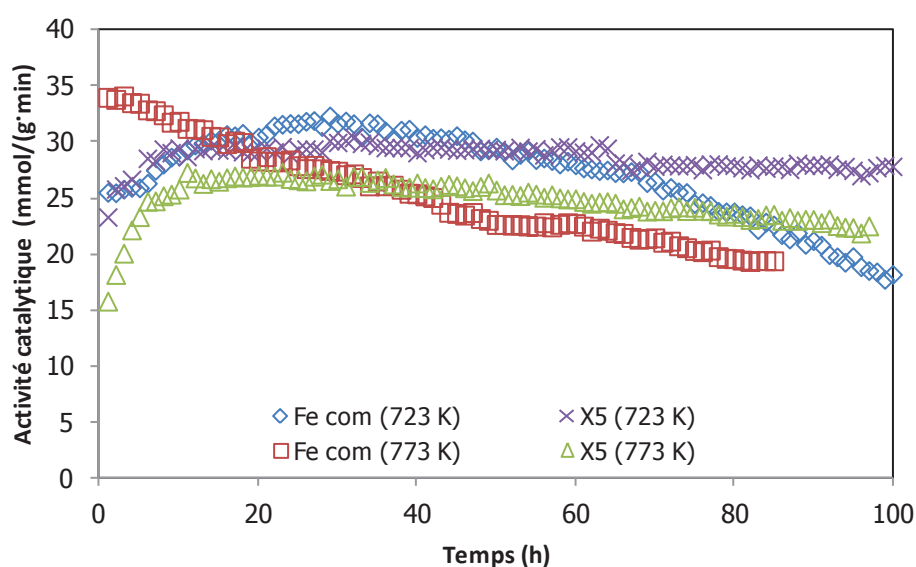


Figure 4-22 : Activité catalytique des catalyseurs Fe com et X5

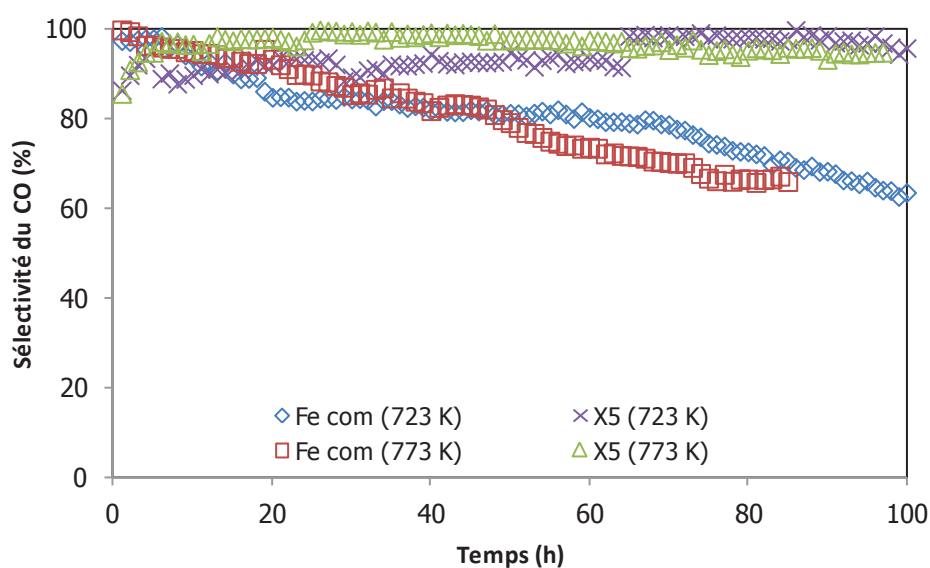


Figure 4-23 : Sélectivité des catalyseurs Fe com et X5

Ce deuxième mécanisme dans les conditions de la réaction de RWGS est la désactivation par frittage. Le frittage conduit à une perte de surface active par croissance cristalline des particules métalliques ou des supports. Le frittage est fortement dépendant de la température [22,23], généralement accéléré par la présence de vapeur d'eau [22].

Les températures d'Hüttig et de Tamman sont utilisées pour indiquer la température à laquelle le frittage commence. A la température d'Hüttig, les atomes à la surface du métal deviennent mobiles et à la température de Tamman, des agglomérations d'atomes deviennent mobiles. Ces paramètres peuvent être calculés par les corrélations semi-empiriques de Moulijn et al [23]. Les températures d'Hüttig et Tamman et les points de fusion des métaux et oxydes liés aux catalyseurs étudiés sont présentés dans le Tableau 4-13.

Tableau 4-13 : Les températures de fusion, Hüttig et Tamman des métaux et des oxydes

Métal/oxyde	T_{fusion} (K)	T_{Hüttig} (K)	T_{Tamman} (K)
Fe	1811	543	906
FeO	1650	495	825
Fe ₂ O ₃	1838	551	919
Cr ₂ O ₃	2708	812	1354
CeO ₂	2673	802	1336
Ag	1235	371	618
Cu	1358	407	679

Les températures Hüttig des métaux Fe, Ag et Cu sont inférieures à 723 K et les températures Hüttig des oxydes Cr₂O₃ et CeO₂ sont égales à 812 K et 802 K respectivement. Les supports peuvent donc ralentir la désactivation par frittage des particules métalliques.

Pour la réaction de RWGS à la température de 723 K, les constantes de vitesse de la désactivation k_d et les fractions de support pour les différents catalyseurs sont ordonnées de la façon suivante :

k_d : Fe com > X4 > X5.

Fraction de support : X4 (32% Ce) > X5 (19% Ce) > Fe com (9% Cr).

La fraction de Ce du catalyseur X4 est plus élevée que celle du X5 mais à 723 K le k_d du catalyseur X4 est plus grand que celui du catalyseur X5. L'augmentation de la fraction de support ne diminue donc pas la constante de vitesse de désactivation à 723 K.

Dans la partie précédente, nous avons montré que l'augmentation de la fraction d'Ag peut augmenter la sélectivité du CO. Les fractions d'Ag des catalyseurs X4 et X5 sont respectivement de 7,2 % et 9,4 % et on observe que la constante de vitesse de la désactivation du catalyseur X5 diminue d'un facteur 4 par rapport à celle du catalyseur X4.

Une raison possible pour expliquer ces observations est que la désactivation des catalyseurs Fe/Ce/Ag à 723 K n'est pas contrôlée par le frittage, mais plutôt par l'encrassement par des espèces carbonées.

Pour la réaction de RWGS à la température de 773 K, les constantes k_d de la vitesse de désactivation et la fraction de support, exprimée par la fraction massique du métal, sont ordonnées de la façon suivante :

k_d : $\text{Fe com} > \text{X5} > \text{X6}$.

Fraction de support : $\text{X6 (41\%Ce)} > \text{X5 (19\%Ce)} > \text{Fe com (9\%Cr)}$.

On constate que le k_d du catalyseur X6 est plus faible que celui de X5 et que la fraction massique du Ce du catalyseur X6 est supérieure à celle de X5. Cependant, la fraction massique d'Ag du catalyseur X6 est aussi supérieure à celle du X5.

A ce stade de recherche, il n'y a pas assez de résultats pour pouvoir expliquer complètement le phénomène qui contrôle la désactivation des catalyseurs à 773 K.

4.6.3 *Analyse par MEB des catalyseurs après synthèse*

La Figure 4-23, montre la topographie du catalyseur X5, synthétisé à pH de $10 \pm 0,2$ et calciné à 723 K (Tableau 4-8), analysé par MEB. Les spectres EDS présentés sur la Figure 4-24 correspondent aux pointés mentionnés sur la figure 4-24.

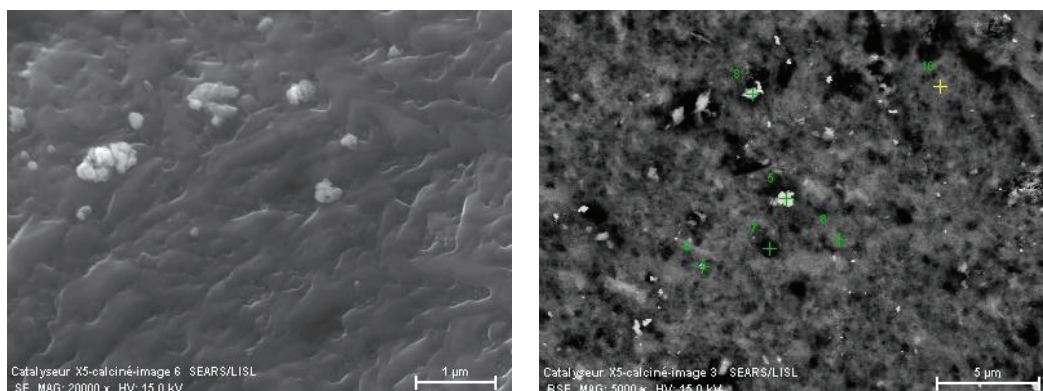


Figure 4-24 : Image de MEB sur la surface du catalyseur X5 calciné

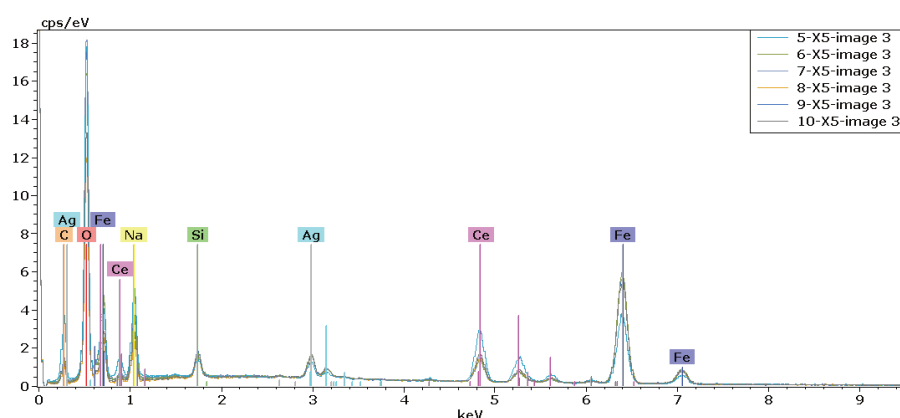


Figure 4-25 : Spectre EDS du catalyseur X5 calciné

Le rapport atomique Fe/Ag, obtenu à partir du rapport des aires des raies de spectres EDS Fe et Ag, est relativement homogène à la surface catalyseur. Seule la dispersion du cérium est assez visible : zones blanches sur la Figure 4-24.

4.6.4 *Observation des catalyseurs par spectrométrie RAMAN*

Les spectres Raman des catalyseurs Fe com et X5 avant et après réaction sont présentés respectivement dans les Figures 4-26 et 4-27.

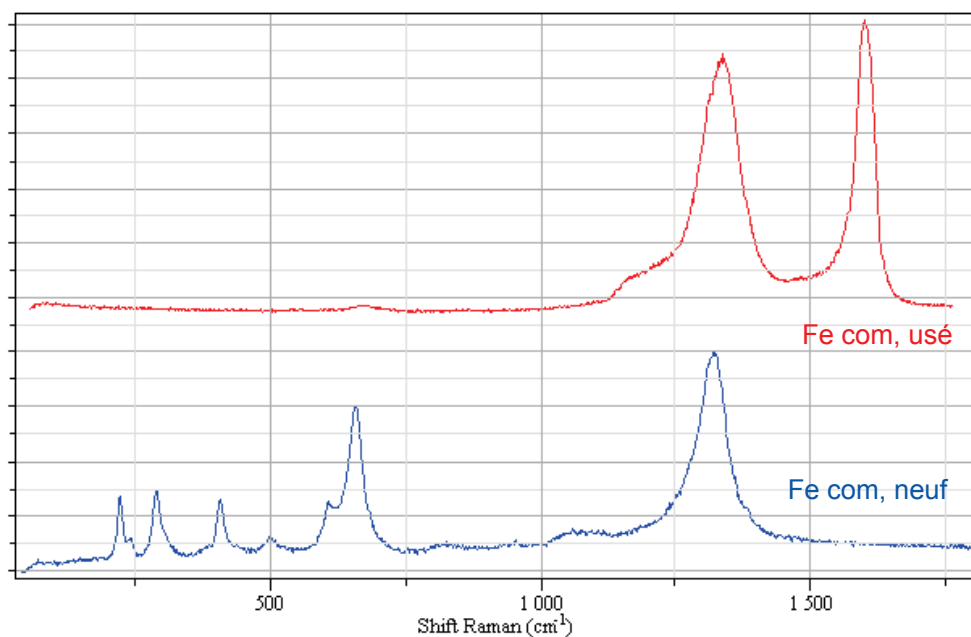


Figure 4-26 : Spectres Raman du catalyseur Fe com

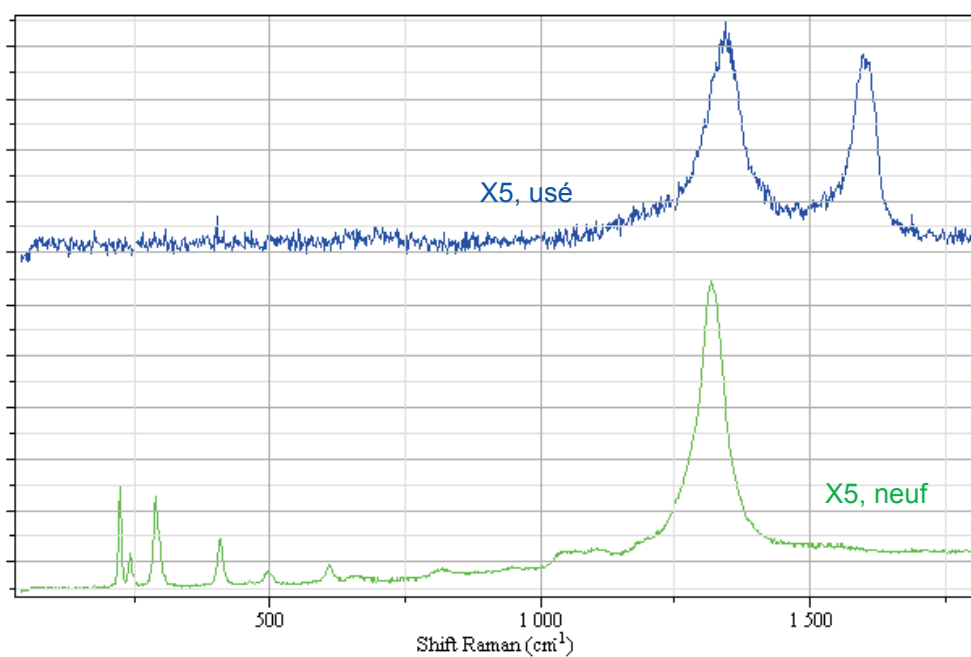


Figure 4-27 : Spectres Raman du catalyseur X5

Le spectre du catalyseur Fe com neuf présentes des bandes à 222, 241, 290, 408, 495, 608 et 1318 cm^{-1} . Après 150 heures de réaction de RWGS à la température de 723 K, il présente des bandes à 672, 1333 et 1600 cm^{-1} .

Le spectre du catalyseur X5 neuf présente des pics à 222, 241, 290, 408, 495, 608 et 1318 cm^{-1} . Après 150 heures de réaction RXGS à la température de 723 K, il présente des pics à 672, 1333 et 1600 cm^{-1} .

Les bandes à 1333 et 1600 cm^{-1} correspondent à la présence de graphite désordonné [24] indiquant que la dissociation de CO s'est produite entraînant la précipitation du graphite sous forme désordonnée [25].

De plus, les analyses DRX faites par le laboratoire LISL (CEA Saclay/DEN/SEARS) ont mis en évidence la présence de phase Fe_3C à la surface des catalyseurs Fe com et X5 après la réaction de RWGS.

La détermination du mécanisme de désactivation du catalyseur ne s'inscrit pas dans le cadre de ce travail de recherche. Par contre, la discussion va porter sur les mécanismes possibles basés sur les données de publications [22] et les phases d'espèces carbonées observées par analyse DRX et spectrométrie RAMAN, qui sont le graphite et le Fe_3C .

Concernant la formation de Fe_3C , deux voies sont possibles selon la température de la réaction : la réaction entre les poudres de carbone et de fer métallique ou par la carburation du fer métallique [26]. La carburation du fer métallique peut être exprimée par l'équation ci-dessous :



Cependant, pour une température de réaction supérieure à 1173 K, le Fe_3C peut se former par la réaction entre les poudres de carbone et de fer métallique [26].

La formation de carbone par dissociation de CO à la surface des métaux est, dans un premier temps, sous forme de carbone atomique adsorbé, C_α . La forme C_α peut réagir et former du carbone filamenteux ou des couches de carbone, C_β . Bartholomew [27] a rapporté que les catalyseurs à base de fer sont actifs pour la formation de carbone filamenteux à partir de CO à une température supérieure à 623-673 K. Les formes amorphes de forme C_α et C_β , sont converties en graphite à haute température. Les mécanismes possibles de dépôt du carbone par dissociation du CO sur les catalyseurs métalliques sont présentés dans la Figure 4-27.

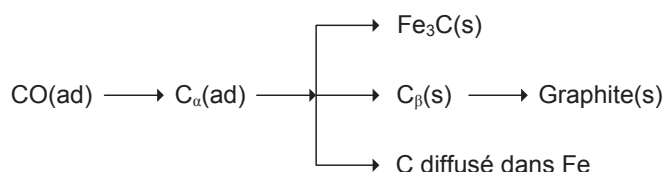


Figure 4-28 : Mécanismes possibles pour la formation des espèces carbonées à 723-773 K

4.7 Impact de l'additif Sn sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs RWGS

L'étain (Sn) a été étudié comme un additif pour éviter ou minimiser la formation d'un dépôt de carbone au cours des réactions sur un catalyseur à base de platine [15], [16]. Dans cette partie, un catalyseur Fe/Ce/Sn (T5: Fe (71%), Ce (19%) et Sn (8%), en % massique, Tableau 4-8), synthétisé au laboratoire, est testé à 723 K et 100 kPa ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, GHSV = $600 \text{ Nm}^3/(\text{kg}\cdot\text{h})$).

Le catalyseur T5 montre une très basse conversion, plus basse que celle du catalyseur A1, avec une désactivation rapide (Figure 4-28). Une explication possible est que dans les conditions opératoires réductrices, les oxydes d'étain peuvent être réduits en étain métallique au cours du prétraitement et de la réaction de RWGS. L'étain a un point de fusion de 505 K alors que la réaction se déroule à la température de 723 K. Par conséquent, l'étain passe à l'état liquide et il peut bloquer l'interface gaz-solide dans le système catalytique.

Malgré cet inconvénient, l'étain peut être un additif intéressant pour éviter la formation d'un dépôt de carbone, mais il n'est pas stable pour être utilisé dans les conditions opératoires préconisées pour la réaction de RWGS.

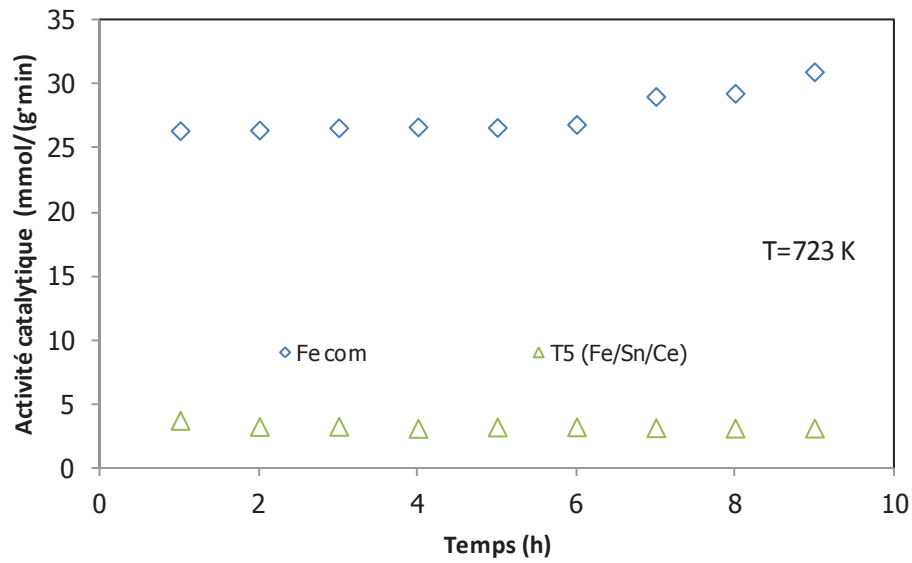


Figure 4-29 : Conversion du CO₂ en fonction du temps après la réduction

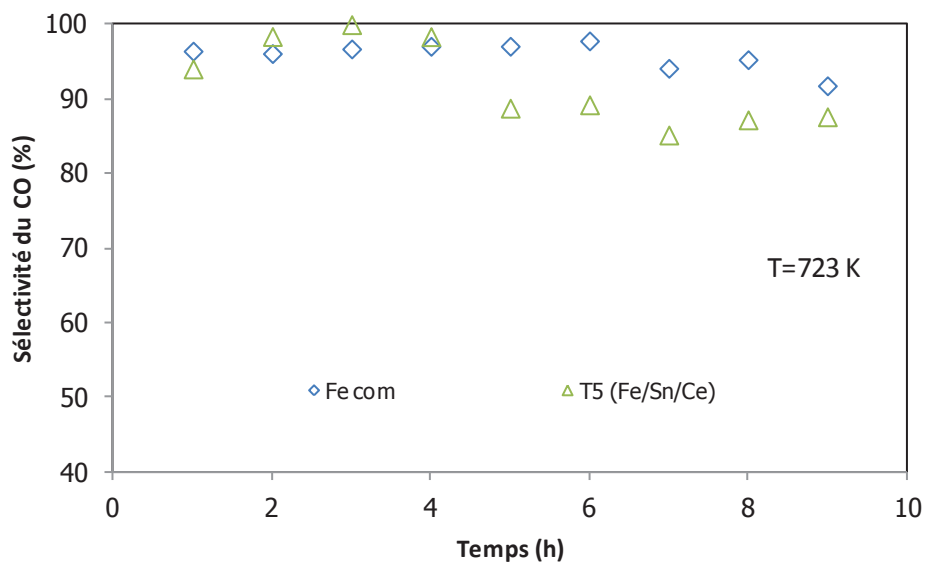


Figure 4-30 : Conversion du CO₂ en fonction du temps après la réduction

4.8 Etude des paramètres cinétiques de la réaction de RWGS

La cinétique globale de la réaction de RWGS est étudiée pour le catalyseur X5 et le catalyseur Fe com. Deux paramètres sont déterminés : l'ordre de la réaction de RWGS et l'énergie d'activation.

4.8.1 *Ordre de la réaction*

Nous supposons à priori que la vitesse expérimentale de la réaction de RWGS s'exprime en fonction des paramètres expérimentaux selon le formalisme classique :

$$r = k p_{\text{CO}_2}^a p_{\text{H}_2}^b \quad (4.25)$$

Avec r la vitesse de la réaction [mmol CO₂/s], k une constante cinétique globale, p_i la pression partielle du réactif i ($i = \text{CO}_2$ ou H_2) [100 kPa] et a et b les ordres partiels par rapport à CO₂ et H₂ respectivement.

La transformé linéaire de l'expression 4.25 peut permettre de déterminer les ordres cinétiques par comparaison avec les données expérimentale en utilisant les conditions initiales.

$$\ln r_0 = \ln k + a \ln (p_{\text{CO}_2})_0 + b \ln (p_{\text{H}_2})_0 \quad (4.26)$$

La dépendance de la vitesse de réaction à la pression partielle des gaz est déterminée à la température de 723 K de la manière suivante : la pression partielle initiale de H₂, $(p_{\text{H}_2})_0$ étant maintenue constante (*cf.* Test 1,4,5, Tableau 4-14), celle de CO₂ est augmentée progressivement; l'ordre a est obtenu par la pente de la droite $-\ln r_0$ en fonction de $-\ln(p_{\text{CO}_2})_0$. Pour pouvoir travailler à débit constant, on complète le flux de gaz par un ajout d'hélium (tableau 4-14).

Tableau 4-14 : Les tests pour déterminer l'ordre de la réaction

Test	He (ml/min)	H ₂ (ml/min)	CO ₂ (ml/min)	pH ₂ (atm)	pCO ₂ (atm)
1	20	60	20	0,6	0,2
2	35	45	20	0,45	0,2
3	50	30	20	0,3	0,2
4	30	60	10	0,6	0,1
5	35	60	5	0,6	0,05

Une constante b est obtenu d'une manière semblable en fixant la pression partielle initiale de CO₂, $(p_{\text{CO}_2})_0$ et en faisant varier celle de H₂ (*cf.* Test 1,2,3, Tableau 4-14)

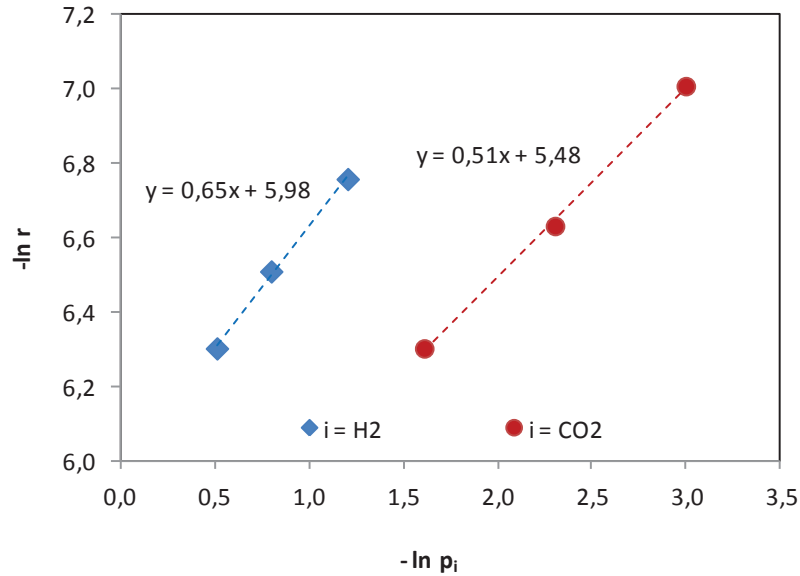


Figure 4-31: Corrélation de $-\ln(r)$ et $-\ln(p_i)$ pour le catalyseur X5 à $T=723K$

Les valeurs de a et b obtenues par régression linéaire sont respectivement de 0,51 et 0,65 pour le catalyseur X5 (Fe/Ag/Ce). Les ordres de la réaction de RWGS pour différents catalyseurs, dans les conditions opératoires de 100 kPa et entre 500 et 723 K, sont présentés dans le Tableau 4-15.

Tableau 4-15 : Ordres de la réaction de RWGS des catalyseurs à 100 kPa

Catalyseur	T (K)	P_{H_2}/P_{CO_2}	Ordres de réaction		Référence
			a (CO ₂)	b (H ₂)	
X5 (Fe/Ag/Ce)	623-723	1,5-12	0,51	0,65	cette étude
Fe/Al ₂ O ₃	573-673	1	1,1	0,37	[19]
Ni/Al ₂ O ₃	573-673	1	0,5	0,81	[19]
Co/Al ₂ O ₃	573-673	1	0,51	0,59	[19]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	500	< 3	1,1	0	[20]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	500	> 3	0,3	0,8	[20]

4.8.2 *Energie d'activation de la réaction de RWGS*

L'énergie d'activation apparente est déterminée pour un catalyseur par expérience dans la gamme de température entre 623 et 723 K. L'équation (4.19) peut être réécrite en fonction de l'énergie d'activation :

$$\ln r_0 = \ln A + a \ln (p_{\text{CO}_2})_0 + b \ln (p_{\text{H}_2})_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (4.27)$$

$$\ln r_0 = \ln A' + \frac{E_a}{RT} \quad (4.28)$$

Avec r_0 qui est la vitesse initiale de la réaction [mmol CO₂/s], A le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation [kJ/mol], R la constante universelle des gaz parfaits [8,314·10⁻³ kJ/mol/K] et T la température [K]. Le terme ($\ln A + a \ln (p_{\text{CO}_2})_0 + b \ln (p_{\text{H}_2})_0$) peut être considéré comme une constante donc l'énergie d'activation est calculé à partir de la pente de la droite $\ln(r_0)$ en fonction de $1/T$ (cf. Figure 4-32).

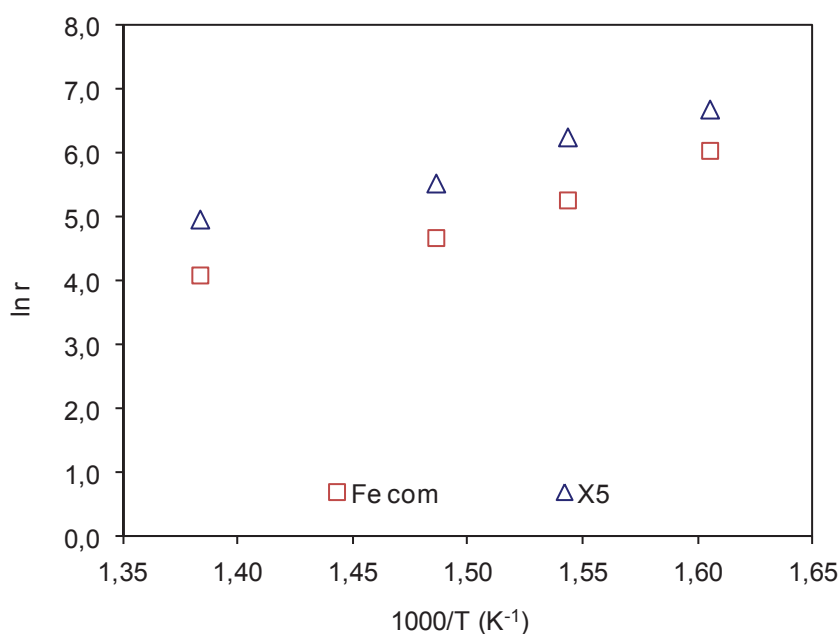


Figure 4-32 : Corrélation de $\ln(r)$ et $1000/T$ des catalyseurs Fe com et X5

Tableau 4-16 : Energies d'activation de la réaction de RWGS

Catalyseur	Température (K)	$E_{a,\text{RWGS}}$ (kJ/mol)	Référence
Fe com (Fe/Cu/Cr)	623-723	72	cette étude
X5 (Fe/Ag/Ce)	623-723	66	cette étude
Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃	600-700	~ 80	[17]
Fe ₃ O ₄	600-700	~ 80	[17]
FeSi	523-673	67-72	[18]
Fe/Al ₂ O ₃	523-673	78	[19]

L'énergie d'activation apparente de la réaction de RWGS du catalyseur X5 (66 kJ/mol) est légèrement inférieure à celle du catalyseur Fe com (72 kJ/mol). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les celles de la littérature (*cf.* Tableau 4-16).

Les énergies d'activation apparente de la réaction de RWGS sur différents catalyseurs peuvent être calculées à partir des énergies d'activation de la réaction WGS. La relation entre l'énergie d'activation des réactions directe et inverse est la suivante :

$$E_{a,RWGS} = E_{a,WGS} + \Delta H \quad (4.29)$$

Avec ΔH qui est l'enthalpie de la réaction de RWGS [kJ/mol]. Les valeurs expérimentales des énergies d'activation de la réaction WGS et des énergies d'activation de la réaction inverse calculées par l'équation (4.29) sont présentées dans le Tableau 4-17.

Tableau 4-17 : Energies d'activation de la réaction WGS

Catalyseur	Température (K)	$E_{a,WGS}$ (kJ/mol)	$E_{a,RWGS}$ cal. (kJ/mol)	Référence
Fe_3O_4	642	106	144	[17]
Fe_3O_4/Cr_2O_3	638	122	161	[17]
Fe_3O_4/Cr_2O_3	673	112	150	[20]
$Fe_3O_4/Cu/Cr_2O_3$	673	81	119	[20]
$Fe_3O_4/Ag/Cr_2O_3$	673	74	112	[20]

Il faut noter que les énergies d'activation de la réaction de RWGS calculées sont largement supérieures à celles obtenues par expérience dans la même gamme de température. Ce phénomène a été aussi discuté par Spencer [17]. Une explication possible de ce phénomène est que l'étape limitante de la réaction WGS et de celle de la réaction de RWGS ne sont pas les mêmes en régime cinétique.

Une autre explication possible est que la pression partielle d'eau sur la surface du catalyseur pour la réaction WGS est supérieure par rapport au cas de la réaction de RWGS, en régime cinétique. L'absorption d'eau à la surface du catalyseur peut modifier certaines propriétés du catalyseur en régime cinétique.

4.9 Conclusion et perspectives

La présente étude a permis d'établir les conclusions suivantes :

- La sélectivité et la stabilité des catalyseurs Fe/Ce/Ag sont supérieures à celles du catalyseur à base de fer commercial Fe/Cr/Cu. Lorsque la fraction d'argent augmente, le temps nécessaire pour atteindre l'activité maximale augmente également.
- Entre les deux températures (723 K et 773 K), l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur Fe/Ce/Ag sont meilleures lorsque la réaction de RWGS est réalisée à la température de 723 K.

Les limites de l'étude et les perspectives :

- L'activité du catalyseur A2 est inférieure à celle du catalyseur Fe com et la vitesse de désactivation d'A2 est plus rapide que celle de Fe com pour la réaction de RWGS à 100 kPa et dans la gamme 723-773 K. Il faut noter que les catalyseurs A2 et Fe com ont le même rapport de composition en métaux (Fe/Cr/Cu). La méthode de préparation du catalyseur est donc responsable des meilleures performances (activité et stabilité) de nos catalyseurs synthétisés. Les paramètres importants à étudier pour améliorer la synthèse par la méthode oxy-coprécipitation sont le pH, la température et le temps de calcination. D'autres de méthode de synthèse pourraient aussi être étudiées, si elles ont le potentiel l'homogénéité à la surface des catalyseurs.
- La désactivation des catalyseurs RWGS dans les conditions opératoires de cette étude peut être expliquée par deux mécanismes possibles : l'encrassement par des espèces carbonées (carbone, graphite et carbures de fer) et le frittage. A la température de 723 K, il semble que l'étape qui contrôle la désactivation est plutôt l'encrassement par les espèces carbonées. Il faudrait cependant acquérir plus de résultats expérimentaux pour comprendre quelle est l'étape contrôlant le mieux la désactivation. Par exemple, pour étudier la désactivation par frittage, on pourrait déterminer les évolutions de la surface spécifique par mesure BET d'un catalyseur en fonction du temps de fonctionnement aux températures de 723 K et 773 K et les comparer avec les évolutions de l'activité catalytique à cette température.

- Les résultats expérimentaux sur les catalyseurs à bases Ag montrent que pour une température comprises entre 723 et 773 K, la stabilité augmente lorsque la fraction métallique de l'argent augmente. Une étude en fonction de la température semble nécessaire.

Références bibliographiques

- [1] Karim A, Bravo J, Datye A. Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol. *Appl Catal A-Gen.* 2005;282:101-9.
- [2] Mears DE. Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *J Catal.* 1971;20(2):127-31.
- [3] Mears DE, Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. *Ind Eng Chem Proc DD.* 1971;10:541-7.
- [4] Forni L. Mass and heat transfer in catalytic réactions. *Catal Today.* 1999;52:147-52.
- [5] Yu AB, Feng CL, Zou RP, Yang RY. On the relationship between porosity and interparticle forces. *Powder Technol.* 2003;130:70-6.
- [6] Lefèvre G, Jolivet A. Calculation of Hamaker constants applied to the deposition of metallic oxide particles at high Température. *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning VIII-2009, June 14-19 2009, Schlading, Austria.*
- [7] Coulson JM, Richardson JF. *Chemical Engineering. Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer Volume 1, Sixth Edition.* Elsevier, Burlington. 1999.
- [8] http://www.physique.unicaen.fr/~tice/new_site_tice/pdf/thermo_phys/chapitre4.pdf [consulté en juin 2012]
- [9] Baerns M, Hoffmann H, Renken A. *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch des Technischen Chemie, Band 1,* 1999, Stuttgart, Germany: Georg Thieme Verlag.
- [10] Shih WH, Zhao Q, Patil T. Development of Mesoporous Membrane Materials for CO₂ Separation, Semi-Annual Report. Department of Material Engineering, Drexel University, Philadelphia. 2002. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/795762-nAwKy4/native/795762.pdf> [consulté en juin 2012].
- [11] Basavaraju G, Ghosh D. *Mechanics and Thermodynamics.* Tata McGraw-Hill Series in Physics, 2005.
- [12] Scacchi G, Bouchy M, Foucaut JF, Zahraa O. *Cinetique et catalyse. Genie des procedes de l'Ecole de Nancy.* Lavoisier Technique & Documentation, 1996.
- [13] Perez-Alonso FJ, Ojeda M, Herranz T, Rojas S, Gonzalez-Carballo JM, Terreros P, Fierro JLG. Carbon dioxide hydrogenation over Fe-Ce catalyst. *Catal Commun.* 2008;9:1945-8.
- [14] Hilarie S, Wang X, Luo T, Gorte RJ, Wagner J. A comparative study of water-gas-shift réaction over ceria supported metallic catalysis. *Appl Catal A-Gen.* 2001;215:271-8.
- [15] Stagg SM, Resasco DE. Effects of promoters and supports on coke formation on Pt catalysts during CH₄ reforming with CO₂. *Stud Surf Sci Catal.* 1997;111:543-50. Catalyst Deactivation, Proceedings of the 7th International Symposium.
- [16] Corro G, Fierro JLG, Montiel R, Bañuelos F. Catalytic performance of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ for particulates emission prevention. *Catal Commun.* 2004;5(9):547-52.

- [17] Spencer MS. On the activation energies of the forward and reverse water-gas shift réaction. *Catal Lett.* 1995;32:9-13.
- [18] Kaspar J, Graziani M, Rahman AH, Trovarelli A, Vichi EJS, da Silva EC. Carbon dioxide hydrogenation over iron containing catalysts. *Appl Catal A.* 1994;117:125-37.
- [19] Osaki T, Narita N, Horiuchi T, Sugiyama T, Masuda H, Suzuki K. Kinetics of reverse water gas shift (RWGS) réaction on metal disulfide catalysts. *J Mol Catal A-Chem.* 1997;125:63-71.
- [20] Gines MJL, Marchi AJ, Apesteguia CR. Kinetic study of the reverse water-gas shift réaction over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal A-Gen.* 1997;154(1-2):155-71.
- [21] Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* 2009;51(3):325-440.
- [22] Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl Catal A-Gen.* 2001;212:17-60.
- [23] Moulijn JA, van Diepen AE, Kapteijn F. Catalyst deactivation : is it predictable? What to do? *Appl Catal A-Gen.* 2001;212:3-16.
- [24] Perraki M, Proyer A, Mposkos E, Kaindl R, Hoinkes G. Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth Planet Sc Lett.* 2006;241:672-85.
- [25] Pasteris JD, Chou IM. Fluid-deposited graphitic inclusions in quartz: comparison between KTB (German Continental Deep-Drilling) core samples and artificially reequilibrated natural inclusions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998;62:109-22.
- [26] Chatterjee A. *Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide.* 2010. PHI Learning Private, New Delhi.
- [27] Bartholomew CH. Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. *Catal Rev-Sci Eng.* 1982;24:67.

CHAPITRE 5 :

Conception et simulation du procédé

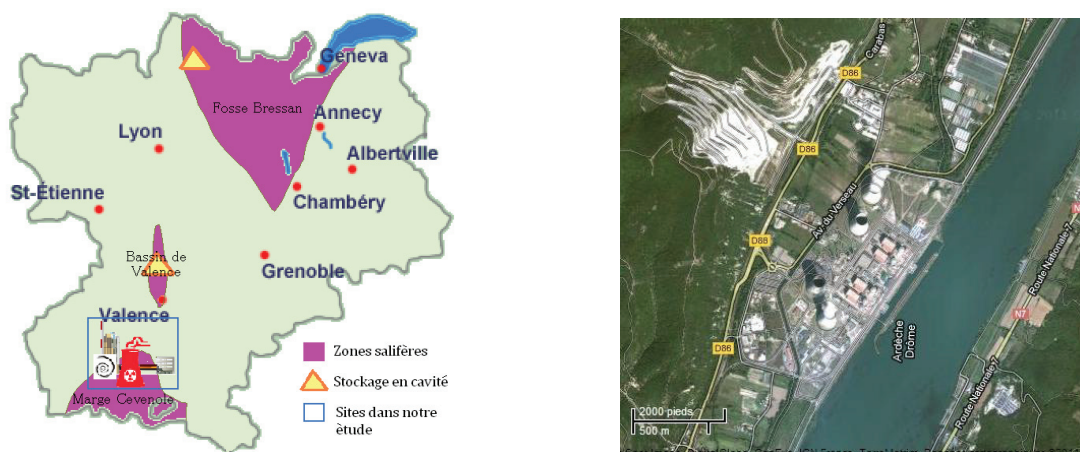
« CO₂ to DME »

Ce chapitre présente la conception préliminaire et la simulation d'une usine à l'échelle industrielle de production de diméthyl éther (DME) à partir d'effluents gazeux riches en CO₂. L'objectif de ce chapitre est de déterminer (a) une efficacité énergétique du système global avec l'intégration du procédé « CO₂ to DME » à celui de capture du CO₂ et (b) le potentiel de réduction des émissions du CO₂ d'une cimenterie. De plus la production de l'hydrogène à partir d'électricité dans le contexte français est aussi discutée.

5.1 Introduction du cas d'étude

5.1.1 Contexte

Les rejets gazeux émis par une cimenterie de Ciments Calcia, à Cruas en région Rhône-Alpes, sont utilisés dans ce procédé comme source de CO₂. Cette cimenterie se trouve proche d'une centrale nucléaire (centrale de Cruas-Meysse, cf. Figure 5-1) et des parcs éoliens.



L'usine d'électrolyse pour la production d'hydrogène doit être située près du site de stockage d'hydrogène pour faciliter son transport. Nous considérons que ce site de stockage pourrait se trouver à Marge Cevenole (cf. Figure 5-1) en raison de la proximité de la cimenterie. Le site de production de DME devrait être situé près de la cimenterie. La problématique de sûreté est cruciale pour la conception du site de stockage d'hydrogène.

La production de ciment est l'une des plus grandes sources d'émissions industrielles de CO₂ en France et dans le monde. Il est évident que la capture du CO₂ sera un problème d'intérêt commun à tous les producteurs de ciment dans les années à venir. L'industrie cimentière compte en France pour environ 2,6% des émissions de CO₂, soit 11,7% des émissions du secteur industriel [1]. Environ 60% de ces émissions proviennent de la calcination du carbonate de calcium en chaux via la réaction suivante :



Située sur un gisement de calcaire très pur, la cimenterie de Cruas produit du ciment blanc par un procédé voie sèche à hauteur d'environ 240 kilotonnes de ciment par an [2]. Ses émissions du CO₂ ont été de 168 ktCO₂ en 2009 [3], cette valeur est utilisée comme la base de la simulation.

Il faut noter que la seule source d'énergie utilisée dans ce procédé est l'électricité. Pour presque toutes les unités, sauf l'unité de production d'hydrogène, l'électricité est utilisée en mode continu. Par contre, étant donné que la pénalité énergétique pour la production d'hydrogène est élevée, celui-ci est produit en mode discontinu lorsque le prix d'électricité est faible.

Dans cette étude, deux cas d'électricité à faible prix dans le contexte français pour la production hydrogène sont considérés: 1) l'électricité de marché de gros français « Epex Spot » et 2) l'électricité en surplus d'une centrale nucléaire si la centrale fonctionne en mode dégradé. Pour ce dernier cas, la centrale de Cruas-Meysse est prise comme cas d'étude.

5.1.2 *Description du procédé*

Le schéma du procédé CO₂ to DME est présenté sur la figure 5-2. Le procédé se compose de 6 unités :

- Unité de purification des effluents de la cimenterie,
- Unité de capture du CO₂ par l'absorption chimique,
- Unité d'électrolyse et stockage de l'hydrogène,
- Usine de production du DME (unité de la réaction de RWGS, unité de synthèse du méthanol et unité de synthèse du DME).

Les effluents gazeux de la cimenterie passent dans l'unité de purification du gaz, contenant un dépoussiéreur et un procédé de traitement SO_x et NO_x, pour baisser les concentrations des impuretés aux limites acceptables pour le fonctionnement des procédés en aval.

Le gaz est ensuite envoyé vers une unité de capture du CO₂ afin d'enrichir sa concentration massique en CO₂ au dessus de 99,95%. Le CO₂ comprimé est mélangé avec l'hydrogène produit par électrolyse. Le mélange est chauffé à 723 K et injecté dans le réacteur

RWGS, qui est un réacteur adiabatique, pour produire le gaz de synthèse avec des rapports en H_2 , CO et CO_2 fixés. La réaction de RWGS est endothermique.

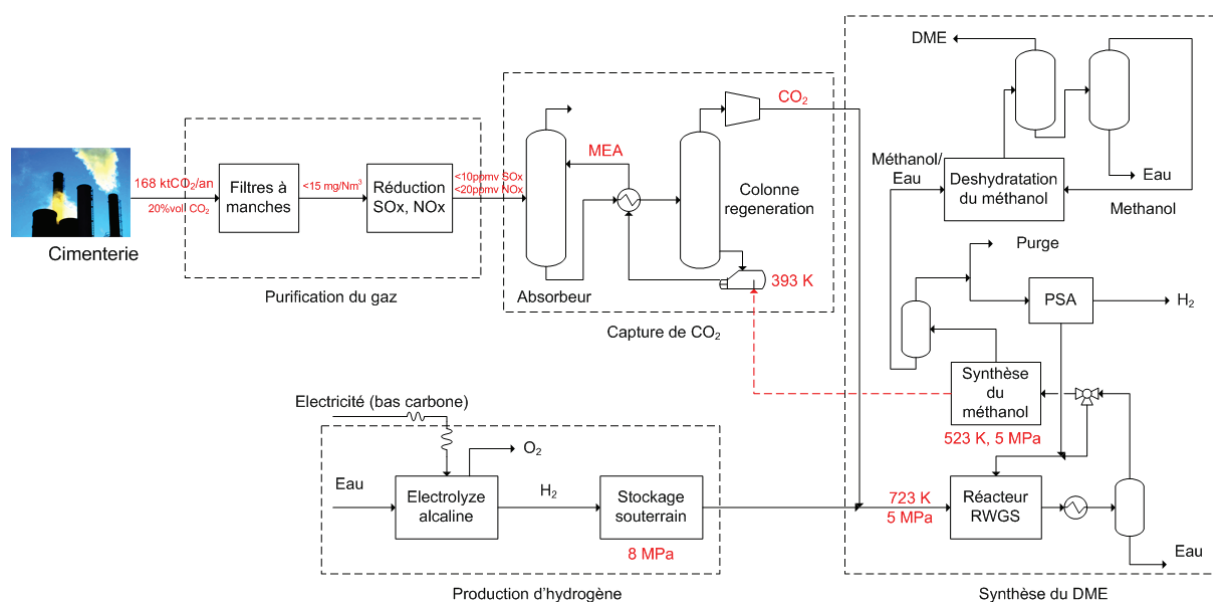


Figure 5-2 : Schéma du procédé CO_2 to DME

L'eau dans le produit sortant du réacteur RWGS est séparée et le gaz est envoyé vers un réacteur de synthèse du méthanol, qui est un réacteur isotherme fonctionnant à 523 K. A la sortie du réacteur de synthèse du méthanol, le flux est séparé entre une phase liquide (méthanol, eau et CO_2 dissous) et une phase gazeuse (CO , CO_2 , H_2 et azote). Le gaz est partiellement purgé pour éviter l'accumulation de gaz inerte, par exemple l'azote, et il est ensuite envoyé vers le système Pressure Swing Adsorption (PSA) pour séparer l'hydrogène et conditionner le mélange de gaz de synthèse avant d'être recyclé dans le réacteur RWGS.

Le mélange méthanol/eau est refroidi et dépressurisé pour séparer le CO_2 dissous. Ce mélange est ensuite repressurisé à la pression de 1 MPa et chauffé à 523 K puis envoyé vers le réacteur de synthèse du DME, qui est un réacteur adiabatique contenant un catalyseur. La réaction de conversion du méthanol en DME est exothermique et la température du produit se situe autour de 633 K. Le produit du réacteur est envoyé vers un échangeur de chaleur pour transmettre sa chaleur vers le mélange méthanol/eau à l'entrée de l'unité de synthèse du DME.

Le mélange méthanol/eau/DME est envoyé vers un système de purification qui contient deux colonnes de distillation. Le DME haute pureté est sorti à la tête de la première colonne. Le mélange eau/méthanol est envoyé vers la deuxième colonne pour séparer l'eau et le

méthanol. Le méthanol est recyclé dans le réacteur de synthèse du DME. La chaleur sortant du réacteur de synthèse du méthanol est récupérée pour générer de la vapeur d'eau à basse pression qui est utilisée dans l'unité de capture du CO₂. La purge, contenant le gaz de synthèse, est brûlée pour générer de la vapeur d'eau à haute pression.

5.1.3 *Etat actuel des technologies*

Pour les procédés de conversion de CO₂ et d'H₂ en méthanol et DME, presque toutes les unités, ont été conçues sur la base de technologies commercialisées et éprouvées, avec des conditions opératoires courantes dans l'industrie excepté celle devant effectuer la réaction de RWGS. La synthèse de méthanol est basée sur la technologie de Lurgi [4] et la synthèse de DME est basée sur la technologie de Topsoe [5].

L'état de développement des unités pour produire le CO₂ et l'hydrogène discuté dans ce chapitre concerne l'unité de capture du CO₂ de la cimenterie, l'unité d'électrolyse de l'eau en mode discontinu et le stockage souterrain d'hydrogène.

a. Unité de capture du CO₂

Les trois grands types de technologies connus pour la capture du CO₂ sont : la pré-combustion, l'oxycombustion et les procédés de capture après combustion (par exemple, l'absorption chimique, l'absorption physique et la cryogénie).

Concernant la pré-combustion, les procédés SelexolTM et Rectisol[®] sont utilisés commercialement, mais leurs applications à la capture du CO₂ sont encore limitées [6]. Il n'y a actuellement aucune unité d'oxycombustion pour la capture du CO₂ en fonctionnement commercial.

Concernant les procédés de capture après combustion, les procédés d'absorption chimique par amine, principalement par le solvant monoethanolamine (MEA), sont utilisés commercialement depuis des décennies dans des secteurs variés. De nombreux fournisseurs proposent actuellement des procédés commerciaux basés sur les amines, incluant les procédés Fluor Daniel Econamine FG Plus, Mitsubishi Heavy Industries KM-CDR, Lummus Kerr-McGee, Aker Clean Carbon Just Catch, Cansolv CO₂ capture system et HTS Purenergy [6].

Bien que des centaines de systèmes de capture par amine soient actuellement en fonctionnement commercial, il n'existe aucun retour d'expérience disponible dans l'industrie

cimentière sur des unités de capture du CO₂. Seules des études de faisabilités ont été publiées à ce sujet [7,8,9]. Selon celles-ci, l'oxycombustion et l'absorption par amine sont des options possibles mais la pré-combustion n'est pas viable. Des systèmes de combustion à boucle ont également été étudiés pour la capture du CO₂ dans les cimenteries mais ce sont de nouvelles technologies encore à l'état de recherche.

Le problème est qu'aujourd'hui la capture et le stockage du CO₂ ne sont pas réalisables dans les industries telles que les cimenteries pour des raisons de coût [7]. D'après des études, le coût de la capture du CO₂ avec le procédé d'absorption par MEA serait compris pour ce type d'installations entre 45 et 107 €/tCO₂ [7,8] alors que le prix des émissions du CO₂ est aux alentours de 7 €/tCO₂ (juillet 2012) [10]. Il est aussi clair que les mesures financières et réglementaires en faveur de l'environnement, par exemple le European Emission Trading Scheme (ETS), ne sont pas suffisantes pour promouvoir la réduction des émissions de CO₂ par les cimenteries.

Dans cette étude, nous choisissons d'étudier l'absorption par le MEA pour la capture du CO₂ pour deux raisons :

- Il n'y a pas de modification sur l'installation des cimenteries existantes parce que des sources d'énergie extérieures sont utilisées pour la capture du CO₂.
- L'absorption chimique par MEA est incontestablement la plus avancée techniquement. En pratique, ce procédé semble être utilisable pour la capture du CO₂ des cimenteries sans en modifier les paramètres opératoires si les impuretés (poussières, NO_x et SO_x) sont limitées à des niveaux acceptables avant d'entrer dans l'unité de capture du CO₂.

Du fait que le procédé CO₂ to DME et la cimenterie sont tous les deux des procédés continus ayant des nombres d'heures de fonctionnement annuels semblables (7920 heures par an), seul un stockage tampon (en cuves sous pressions) est nécessaire.

b. Production d'hydrogène par électrolyse en mode discontinu

L'électrolyse de l'eau est un procédé prometteur pour la production d'hydrogène en prenant relativement peu d'espace ce qui permet envisager son intégration avec les infrastructures électriques existantes.

L'électrolyse produit peu de polluant si l'électricité est générée par des sources produisant peu de carbone. Les défis majeurs de cette technologie sont : i) la faible efficacité énergétique, ii) le coût d'investissement élevé, iii) le coût d'électricité élevé et iv) le système d'intégration avec de l'électricité produite par des sources intermittentes.

Il existe trois types d'électrolyseurs industriels à basse température : l'électrolyseur unipolaire, l'électrolyseur bipolaire et l'électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) qui utilise un électrolyte solide à membrane polymère échangeuse de protons. Des électrolyseurs alcalins qui produisent jusqu'à 1000 kg d'hydrogène par jour sont disponibles commercialement. Les unités PEM produisent en général moins de 130 kg d'hydrogène par jour (*cf.* Tableau 5-1).

Techniquement, l'électrolyse alcaline est utilisable en fonctionnement discontinu. La charge des électrolyseurs peut être augmentée ou diminuée assez facilement, en ajustant la densité du courant électrique [11]. Cependant, il existe une charge minimale, généralement autour de 20 à 25%, en dessous de laquelle des phénomènes indésirables se produisent. De plus, l'augmentation de la charge à partir du minimum n'est pas instantanée (environ 10 minutes sont nécessaires pour atteindre une charge de 100% [11]). Le fonctionnement discontinu a d'autres inconvénients [11] mais les données précises à ce sujet ne sont pas toutes disponibles actuellement.

Tableau 5-1 : Systèmes d'électrolyse commerciaux ou pré-commerciaux [12,13]

Technologie	Location	Fournisseur	Capacité (kgH ₂ /j)
Alcalin unipolaire	Etats-Unis	Avalance	10
Alcalin bipolaire	Norvège	H2 Technologies,	1000
Alcalin bipolaire	Suisse	IHT	1500
Alcalin bipolaire	Zimbabwe	IHT	45000
Bipolaire PEM	Etats-Unis	Giner	8
Bipolaire PEM	Etats-Unis	Hydrogenics	127
Bipolaire PEM	Etats-Unis	Proton	13

c. Stockage souterrain d'hydrogène

Il est possible de stocker sous terre de grandes quantités d'hydrogène gazeux sous pression, dans des champs de pétrole épuisés, des aquifères, des cavités minées ou des cavités salines lessivées [14]. Actuellement, le seul stockage souterrain d'hydrogène en activité

commerciale est la caverne de stockage Praxair au Texas. Cette caverne est directement reliée à la Gulf Coast par un système de pipeline [15].

Selon le groupe de travail HyFrance3 qui a mené des études sur le stockage massif d'hydrogène en régions Rhône-Alpes et PACA [16], la cavité saline est la solution la plus pratique et la moins couteuse en France. La cavité saline présente de bonnes performances en termes de cycles d'entreposage/désentreposage, de volume utile, de profondeur et de coussin de gaz nécessaire [16]. Des couches de sel épaisses se situent dans le sud et l'est de la France. Dans notre étude, une cavité saline située à Marge Cévenole en région Rhône-Alpes est retenue comme site potentiel pour le stockage d'hydrogène nécessaire à l'approvisionnement de l'usine CO₂ to DME, en raison de la localisation de cette dernière. Cependant, la faisabilité technique du stockage massif d'hydrogène nécessite des études complémentaires.

5.1.4 *Base de la simulation et méthode de calculs*

La simulation de procédé a été réalisée à l'aide du logiciel ProSimPlus[®] 3.1.2.10 pour l'unité d'absorption du CO₂, l'unité de la réaction de RWGS, la synthèse du méthanol et la production du DME. Ce logiciel a aussi été utilisé pour le design et le dimensionnement des colonnes de distillation de l'unité de synthèse de DME. Les calculs de l'unité de purification des effluents gazeux sont basés sur les données des pilotes [17,18]. L'unité d'électrolyse est calculée et basée sur la technologie d'électrolyse d'IHT [13].

5.2 Unité de purification des effluents gazeux

Les effluents gazeux des cimenteries contiennent généralement de la poussière, des oxydes de soufre et des oxydes d'azote. Même les effluents sortant d'un système de désulfuration au calcaire (FGD) nécessitent une séparation plus poussée des polluants pour atteindre des niveaux acceptables pour les unités du procédé en aval. Dans le procédé Econamine FG de capture du CO₂, les quantités acceptables de NO_x, SO_x et poussières sont respectivement 20 ppmv, 10 ppmv et 15 mg/Nm³ [19]. La technologie commerciale SNOX[™], basée sur les références [17] et [18], est utilisée dans l'unité de purification des effluents gazeux. Les émissions des SO_x et NO_x des fumées de la cimenterie de Cruas sont montrées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Emissions des polluants dans les fumées de la cimenterie de Cruas entre 2006 à 2010 [3]

Polluant	Unité	Debit				
		2006	2007	2008	2009	2010
CO ₂	kt/y	183	194	168	168	172
NO _x (équivalent au NO ₂)	t/y	414	439	335	259	390
SO _x (équivalent au SO ₂)	t/y	n/d	n/d	n/d	151	n/d

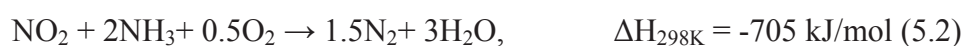
Les simulations dans cette étude sont basées sur les données de l'année 2009. La concentration en CO₂ des fumées de la cimenterie de Cruas était de 20% volumique [31]. Les compositions des gaz (l'azote, l'oxygène et l'eau) dans les fumées sont déduites des propriétés typiques de fumées de cimenterie [32]. Les propriétés des fumées de la cimenterie de Cruas sont présentées dans le tableau 5-4.

5.2.1 Description du procédé

L'objectif global du procédé SNOX est la réduction des SO_x, NO_x et poussières pour atteindre les seuils maximaux de 10 ppmv, 20 ppmv et 15 mg/Nm³ respectivement. Les effluents gazeux sont d'abord envoyés vers un dépoussiéreur contenant des filtres à haute efficacité pour retenir les particules. Le gaz est alors réchauffé et envoyé vers un procédé intégré de séparation du SO₂ et des NO_x, basé sur la technologie SNOXTM. Le NO_x est séparé par réduction catalytique sélective (SCR) à 663 K en présence d'ammoniac (NH₃) et d'un catalyseur.

Le gaz quittant le réacteur SCR est réchauffé à 688 K et envoyé vers le réacteur SO₂ où le dioxyde de soufre subi une oxydation catalytique en trioxyde de soufre (SO₃) en présence du catalyseur Haldor Topsoe VK-WSA. Les hydrocarbures imbrûlés, tels que le naphtalène, dans les effluents gazeux de calcination du calcaire et les fuites d'ammoniac du réacteur SCR sont complètement oxydés. Les effluents gazeux quittant la partie chaude de l'échangeur de chaleur gaz-gaz sont ensuite refroidis à 373 K dans une tour de type Wet-Gas Sulfuric Acid (WSA). Le trioxyde de soufre et l'eau réagissent de façon exothermique pour former de l'acide sulfurique H₂SO₄, qui se condense et est récupéré sous forme de H₂SO₄ liquide concentré.

La réaction SCR en phase gazeuse, l'oxydation du SO₂, l'hydratation du SO₃ en phase gazeuse et la condensation du H₂SO₄ sont les suivantes :



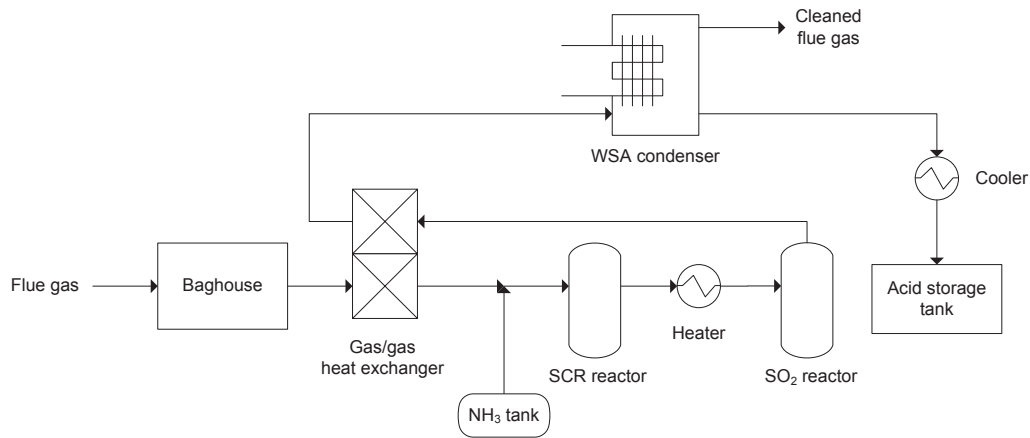


Figure 5-3 : Schéma de l'unité de purification des gaz par le procédé SNOX™ (modifiée de [17])

Ces réactions sont exothermiques, mais l'élévation de température est négligeable en raison des concentrations en SO_x et NO_x qui sont relativement faibles dans les effluents gazeux.

5.2.2 *Besoin énergétique et paramètres opératoires*

On utilise les données d'un pilote du procédé SNOX™ couplé avec un centrale au charbon en Gela, Italie [18]. Ce pilote montrait des efficacités de réduction de SO_x de 95% à 96,5% et celles de réduction de NO_x de 90,6% à 94% [18]. L'acide sulfurique a été produit avec une pureté massique de 95%. Les performances du procédé SNOX, basée sur [17] et [18], sont présentées dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3 : Performances du procédé SNOX™

Paramètre	Unité	Valeur	Ref.
Efficacité des réductions			
Efficacité de réduction des NO _x	%	90,6	[18]
Efficacité de réduction des SO _x	%	95,0	[18]
Efficacité de réduction des poussières	%	99,1	[17]
Consommation de NH ₃	kg NH ₃ /kg NO _x	0,60	[18]
Concentration massique du H ₂ SO ₄	%	95	[18]
Consommation énergétique	MJ/Nm ³	0,40	[18]

Les débits des effluents gazeux avant et après l'unité de purification des gaz sont présentés dans le tableau 5-4. Les concentrations des polluants des fumées sont inférieures aux seuils maximaux pour entrer au procédé de capture du CO₂. La consommation d'ammoniac dans le procédé SCR est de 141 tonnes par an. L'acide sulfurique liquide concentré est récupéré en tant que produit secondaire à 231 tonnes par an. La consommation d'énergie de l'unité de purification des gaz est de 5,3 MW.

Tableau 5-4 : Paramètres de l'unité de purification des gaz

Paramètre	Unité	Fumée		Valeur
		Entrée	Sortie	
Flux des effluents gazeux	kt/an	579	551	
Débit volumique des effluents	Nm ³ /h	47765	46973	
Pression	kPa	101,3	101,3	
Température	K	383	303	
Quantité de CO ₂	kt/an	168	168	
Quantité de NO _x (équivalent NO ₂)	t/an	259	24	
Quantité de SO _x (équivalent SO ₂)	t/an	151	8	
<i>Composition des effluents gazeux</i>				
CO ₂	% vol	20	22	
N ₂	% vol	60	65	
O ₂	% vol	8	9	
H ₂ O	% vol	12	4	
NO _x (équivalent NO ₂)	ppmv	213	20	
SO _x (équivalent SO ₂)	ppmv	124	6	
Poussière	mg/Nm ³	50	<10	
Consommation de NH ₃	t/an			141
Production de H ₂ SO ₄ (95% mass.)	t/an			231
Consommation énergétique	GWh/an			42

5.3 Unité de capture du CO₂

5.3.1 *Introduction*

Dans notre cas d'étude, nous choisissons le procédé de capture du CO₂ par absorption à la monoéthanolamine (MEA), basé sur le procédé ECONAMINE FG [19] de Fluor Daniel. La concentration massique du MEA en solution aqueuse est de 30 %.

5.3.2 *Description du procédé*

Les effluents gazeux purifiés sont envoyés vers l'unité de capture du CO₂ pour obtenir du CO₂ de haute pureté. Le schéma de procédé pour la capture du CO₂ est présenté sur la figure

5-4. Les effluents gazeux purifiés sont refroidis à la température de 303 K et légèrement comprimés à la pression de 103 kPa. Les effluents gazeux sont envoyés en bas d'un absorbeur, qui est une colonne garnie, et le solvant MEA pauvre entré à la tête de l'absorbeur. Le CO₂ est séparé par réaction avec le solvant MEA pour former du carbamate en phase liquide. Les gaz qui n'ont pas réagi sont séparés à la tête de l'absorbeur. Le taux de charge de solvant pauvre est de 0,24 et le taux de charge de solvant riche est proche de 0,5.

Le taux de charge de solvant MEA est défini par :

$$\text{Taux de charge} = \frac{\text{Mole de tous les espèces contenant CO}_2}{\text{Mole de tous les espèces contenant MEA}} \quad (5.6)$$

$$\text{Taux de charge} = \frac{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{MEACOO}^-]}{[\text{MEA}] + [\text{MEA}^+] + [\text{MEACOO}^-]} \quad (5.7)$$

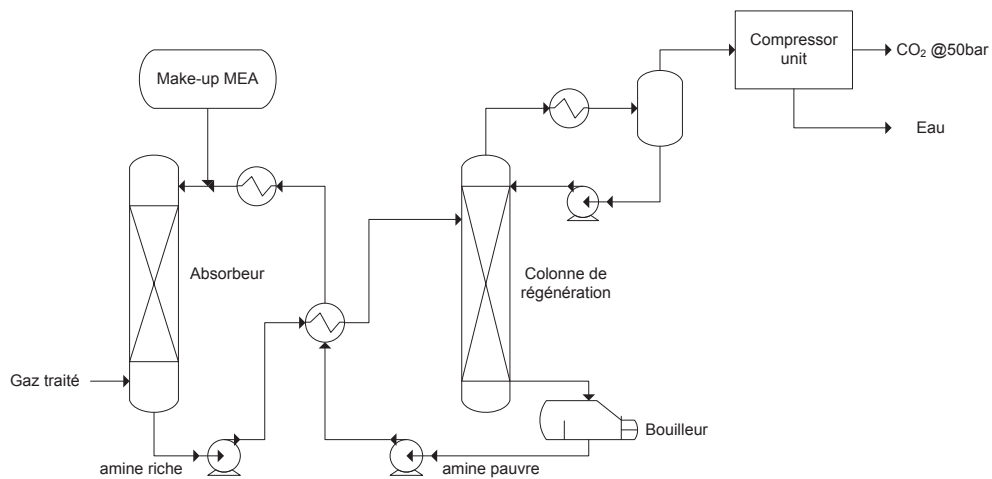
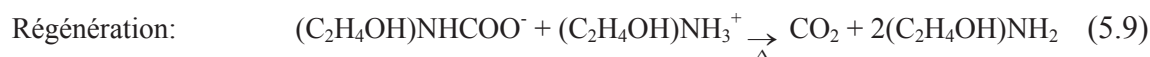
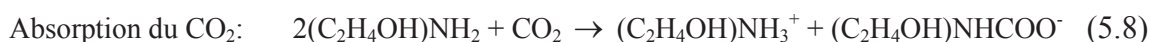


Figure 5-4 : Schéma de l'unité de capture du CO₂

Le solvant riche sorti en bas de l'absorbeur, comprimé et envoyé à un échangeur de chaleur croisée. Dans cet échangeur, le courant de solvant riche échange la chaleur avec le courant de solvant pauvre régénéré de la colonne de régénération. Avant de renvoyer le solvant pauvre à l'absorbeur, il doit être encore refroidi jusqu'à sa température 313 K.

Le solvant riche est envoyé vers une colonne de régénération qui est une colonne garnie en équipant un rebouilleur à faisceau immergé, fonctionnant à 240 kPa. Le solvant riche entre au deuxième étage de la colonne de régénération pour libérer le CO₂ et régénérer le solvant MEA. La désorption du CO₂ est endothermique et nécessite un apport de chaleur. La puissance thermique du rebouilleur du stripper est significative (environ 3.7 GJ/tCO₂), elle est

la somme de 3 composantes : i) la chaleur sensible, ii) la chaleur de la réaction de désorption du CO₂ et iii) la chaleur pour évaporer l'eau qui est recyclée.



Le CO₂ gazeux libéré par le régénérateur a besoin d'être séché et comprimé avant d'être envoyé pour stockage. Le séchage est une étape importante car la présence éventuelle de moisissure dans la vapeur pourrait provoquer la corrosion des pipelines de transport du CO₂. Un ensemble de 3 compresseurs à trois étages, avec un étage intermédiaire de condensation, est utilisé pour comprimer le CO₂ récupéré de 240 kPa à 5 MPa.

a. Perte de solvant MEA

La solution de MEA est corrosive, en particulier à haute teneur en CO₂ et à haute température [20]. La dégradation de solution de MEA peut se produire à cause de trois principales raisons: la dégradation oxydative (en présence d'oxygène), la polymérisation de carbamate (à haute température et haute concentration du CO₂) et la dégradation thermique (à la température supérieure à 473 K [21,22]).

Un inhibiteur est généralement ajouté dans le système pour prévenir la dégradation des amines et pour passiver le métal. La régénération du solvant MEA est requise afin de compenser les pertes dues à la vaporisation, à l'entraînement du gaz et à la dégradation du solvant (polymérisation du carbamate et dégradation oxydante). Le total des pertes est en moyenne de 1,6 kg de MEA par tonne de CO₂ capturé dans une usine bien gérée [19].

5.3.3 *Simulation du procédé*

Le schéma de procédé pour la capture du CO₂ dans cette étude est présenté sur la figure 5-4. Les effluents gazeux purifiés alimentent l'unité de capture de CO₂ avec un débit de 551 kilotonnes par an (*cf.* Tableau 5-3) et une concentration massique de 30 % en CO₂. L'objectif de ce procédé est de capturer 90 % du CO₂ contenu dans les effluents avec une pureté de 99,8 % massique. La capacité annuelle de l'usine est fixée à 151 kilotonnes par an de CO₂ capturé, sur une base de 7920 heures de fonctionnement par an.

Les colonnes d'absorption et de régénération de l'amine ont été modélisées en utilisant une approche à l'équilibre. Le package amine et gaz acide du logiciel ProSimPlus 3 a été utilisé pour la simulation de l'unité de capture du CO₂. Les paramètres clé pour la simulation de l'absorbeur et du régénérateur sont présentés dans le tableau 5-5. Les pompes centrifuges ont été simulées avec une efficacité isentropique de 0,8. Des compresseurs à 2 étages ont été choisis avec une efficacité isentropique de 0,8. Les échangeurs de chaleur sélectionnés sont de type tubes-calandre à contre courant avec une différence de température minimale de 10 K et une efficacité de 0,9.

Tableau 5-5 : Paramètres clé pour la simulation de l'absorbeur et du régénérateur

Paramètre	Unité	Absorbeur	Régénérateur
Pression opératoire	kPa	103	240
Nombre d'étages (1 ^e itération)		16	12
Etage d'alimentation			2
Efficacité des plateaux		0,15	1
Température d'alimentation solvant	K	313	
Température du rebouilleur	K		393
Charge pauvre	molCO ₂ /molMEA	0,24	
Charge riche	molCO ₂ /molMEA	0,46-0,5	

5.3.4 Conception des équipements

Absorbeur et régénérateur : Les colonnes d'absorption et de régénération de l'amine sont des colonnes garnies, remplies en vrac par le remplissage INTALOX[®] IMTP 40. Le diamètre des colonnes, leurs hauteurs et la perte de charge à travers elles sont déterminés en utilisant les informations de [23]. Les propriétés physico-chimiques des courants sont déterminées avec l'aide de Simulis[®] Thermodynamics. Pour des raisons de sécurité, les colonnes sont conçues avec un facteur de dégorgeement de 70 %. La vitesse superficielle du gaz et le diamètre de la colonne, D_{col}, sont calculées d'après l'équation (5.10) et (5.11).

$$V_G = \frac{0,7 \cdot C_0 \left[\frac{\sigma_L}{20} \right]^{0,16} \left[\frac{\mu}{0,2} \right]^{-0,11}}{\sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_L - \rho_g}}} , \quad (5.10)$$

$$D_{col} = \left(\frac{G'}{900 \cdot \pi \cdot \rho_G \cdot V_G} \right)^{0,5} \quad (5.11)$$

Avec V_G est la vitesse du gaz [m/s], G' le débit massique de gaz [kg/h], ρ_g la densité du gaz [kg/m³], ρ_L la densité du liquide [kg/m³], μ la viscosité dynamique du liquide [cP], σ la tension superficielle du liquide [dyne/cm] et $C_0 = 0,08$ pour la colonne d'absorption, 0,05 pour la colonne de régénération.

L'efficacité d'une colonne garnie peut s'exprimer en termes de hauteur équivalente d'un plateau théorique (HETP). La HETP d'un garnissage de type IMTP est indépendante du diamètre de la colonne et de la hauteur de remplissage [23]. Les HETP des colonnes d'absorption et de régénération sont calculées selon :

$$\text{HETP} = 0,401 \left[\frac{\sigma_L}{20} \right]^{-0,16} 1,78^\mu \quad ; \quad \mu \leq 0,4 \text{ cP} \quad (5.12)$$

$$\text{HETP} = 0,439 \left[\frac{\sigma_L}{20} \right]^{-0,19} \left[\frac{\mu}{0,2} \right]^{0,21} \quad ; \quad \mu > 0,4 \text{ cP} \quad (5.13)$$

La perte de pression dans le garnissage IMTP est estimée d'après la corrélation généralisée de perte de charge [23]. Les paramètres calculés des colonnes et les propriétés physico-chimiques des courants dans les colonnes sont présentées dans le tableau 5-6. Pour éviter les problèmes de déformation d'un lit catalytique, le garnissage de la colonne d'absorption est séparé en deux lits de garnissage.

Corps de réacteur : Il est réalisé en acier inoxydable et il est résistant à la pression. Le temps de passage dans celui-ci est de 2 minutes.

Réservoir de stockage du CO₂ : Ce réservoir est de forme sphérique, avec une capacité de stockage tampon de 38 tonnes (2 heures de fonctionnement), à la pression de 5 MPa.

Compresseurs : Les compresseurs retenus sont des compresseurs centrifuges, actionnés par des moteurs électriques avec une efficacité isentropique de 80 %.

Pompes : Elles sont conçues en acier inoxydable 316 résistant à la corrosion des solvants. Ce sont des pompes centrifuges actionnées par des moteurs électriques avec une efficacité isentropique de 65 %.

Echangeurs de chaleur : Les échangeurs de chaleur sont à contre-courant, de type tubes-calandres à tête flottante avec une efficacité de 90 %. La différence minimale de température est de 10 K.

Rebouilleur : Le rebouilleur de la colonne de Régénération est un échangeur de type tubes-calandre. Il est alimenté en chaleur par de la vapeur saturée à 0,4 MPa et rejette du liquide saturé.

Tableau 5-6 : Caractéristiques de l'absorbeur et du régénérateur

Paramètre	Unité	Absorbeur	Régénérateur
<i>Flux liquide</i>			
Débit massique	t/h	420	418
Densité	kg/m ³	997,7	946,2
Viscosité dynamique	cP	0,86	0,27
Tension superficielle	dyne/cm	51,95	41,28
Viscosité cinématique	cS	0,86	0,28
<i>Flux gazeux</i>			
Débit massique	t/h	70	26
Densité	kg/m ³	1,3	2,5
<i>Paramètres de la colonne</i>			
Diamètre	m	3,6	2,3
HETP	m	0,50	0,42
Nombre d'étages		16	12
Hauteur de remplissage	m	8,0	5,0
Hauteur totale de colonne	m	9,0	6,0
Perte de charges	mmH ₂ O/m	21	21
Perte de charge dans la colonne	kPa	1,6	1,0

5.3.5 Résultats de simulation du procédé

Le résumé des propriétés des courants de matière et des équipements d'après la simulation de l'unité de capture du CO₂ est présenté sur les Tableaux 5-8 et 5-9. La consommation énergétique du bouilleur est de 3.75 GJ/tCO₂. Les paramètres de l'unité de capture du CO₂ sont résumés dans le Tableau 5-7.

Tableau 5-7 : Paramètres de l'unité de capture du CO₂

Paramètre	Unité	Valeur
Flux du CO ₂ entré	kt/an	168
Flux du CO ₂ capturé	kt/an	151
Pureté du CO ₂ capturé	% mass	99,9
Consommation du MEA	t/an	296
Consommation du charbon actif	t/an	13
Consommation de l'eau refroidissement (303 K)	kt/an	9054
Consommation énergétique		
➤ Pompes et compresseurs	GWh/an	10,9
➤ Bouilleur (E-103)	GWh/an	157,2

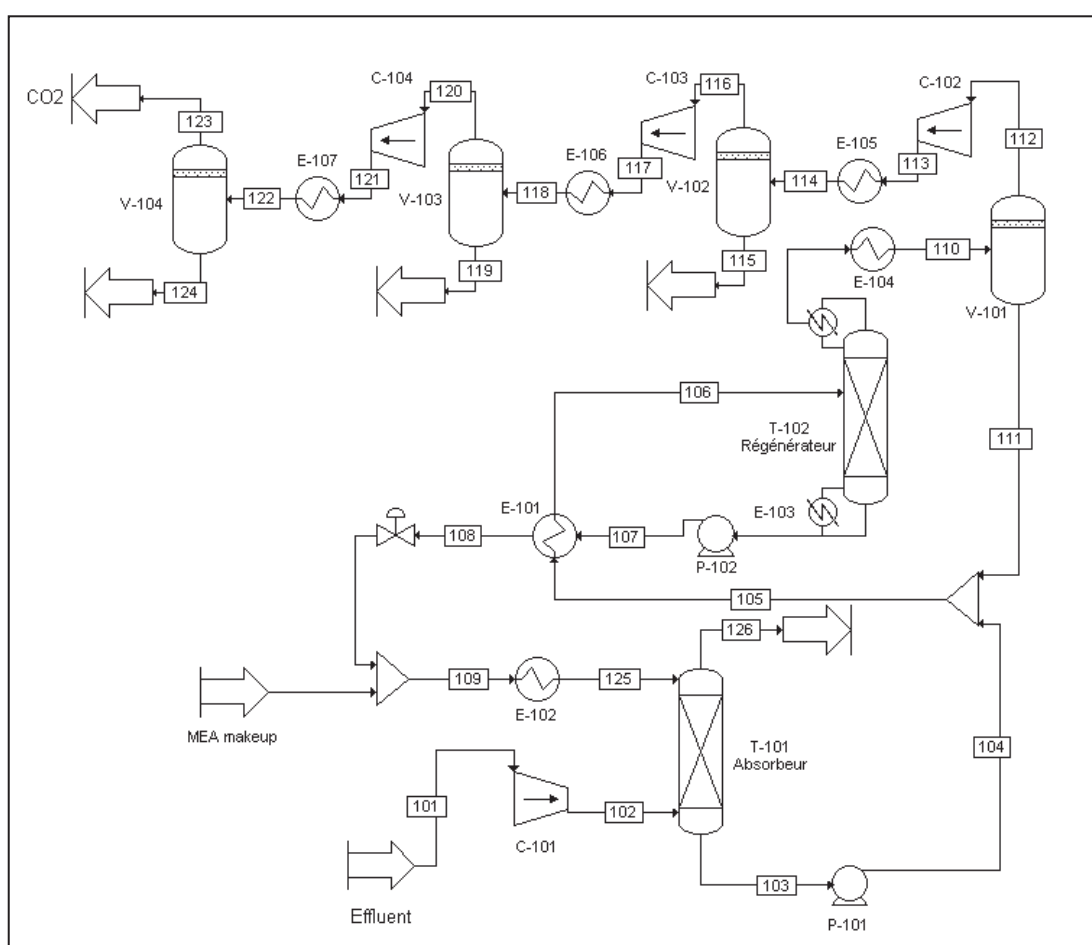


Figure 5-5 : Schéma de l'unité de capture du CO₂

Tableau 5-8 : Propriétés des courants de l'unité de capture du CO₂.

Courant	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113
Température (K)	303	305	333	333	333	375	392	343	343	313	313	313	450
Pression (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,1	0,24	0,24	0,24	1
Fraction vapeur	1	1	0	0	0	0,01	0	0	0	1	0	1	1
Débit massique (t/h)	70	70	437	437	444	444	418	418	420	26	7	19	19
Débit molaire total (kmol/h)	2213	2213	18263	18263	18636	18636	17815	17815	17942	821	373	448	448
Débites molaires partiels (kmol/h)													
MEA	0	0	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1	1	0	0
CO ₂	481	481	911	911	912	912	477	477	477	435	1	433	433
N ₂	1446	1446	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	193	193	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	93	93	15393	15393	15764	15764	15378	15378	15505	385	371	14	14

Courant	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
Température (K)	313	313	313	419	313	313	313	361	313	313	313	313	314
Pression (MPa)	1	1	1	3	3	3	3	5	5	5	5	0,1	0,1
Fraction vapeur	0,98	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0	0	1
Débit massique (t/h)	19	0,2	19	19	19	0,06	19	19	19	19	25	420	53
Débit molaire total (kmol/h)	448	12	436	436	436	3	433	433	433	433	0,8	17942	1892
Débites molaires partiels (kmol/h)													
MEA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1960	0
CO ₂	433	1	433	433	433	1	432	432	432	432	0,3	477	48
N ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1446
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	193
H ₂ O	14	11	3	3	3	2	1	1	1	0,4	0,5	15505	205

Tableau 5-9 : Propriétés des équipements de l'unité de capture du CO₂

Equipment	P-101	P-102	C-101	C-102	C-103	C-104	V-101	V-102	V-103	V-104
Matériau	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316
Energie (kW)	21	1	21	680	470	180				
Efficacité	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80				
Type/Moteur	Centrifuge /Electrique	Centrifuge /Electrique	Rotatif/ Electrique	Centrifuge /Electrique	Centrifuge /Electrique	Rotatif/ Electrique				
Temp. max. (K)	333	392	303	450	418	361				
Pression entrée (MPa)	0,1	0,239	0,101	0,24	1	3				
Pression sortie (MPa)	0,24	0,24	0,103	1	3	5				
Diamètre (m)							2,7	2	1,4	1,3
Hauteur (m)							27	12	7	4
Orientation							Vertical	Vertical	Vertical	Vertical
Pression (MPa)							0,24	1	3	5

Equipment	T-101	T-102	E-101	E-102	E-103	E-104	E-105	E-106	E-107
Diamètre (m)	3,6	2,3							
Hauteur (m)	11,0	7,0							
Internes	IMTP#40	IMTP#40							
Pression (MPa)	0,1	0,24							
Type			Tête flottant	Tête flottant	Tête flottant	Tête flottant	Multiple-Pipe	Multiple-Pipe	Multiple-Pipe
Besoin éner. (MW)					Reboiler				
U (W/m ² K)			22,1	13,0	19,9	5,2	0,9	0,6	0,3
Aire (m ²)			1000	1000	1140	1000	1000	1000	1000
Calandre			1833	883	796	213	20	17	16
Matériau	Inox 316			Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone
Temp.max. (K)			392	313	432	334	333	333	333
Pression (MPa)			0,24	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Phase	L		L	G	L/V	L	L	L	L
Tube									
Matériau	Inox 316			Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316
Temp. max. (K)	375		375	343	393	375	450	418	361
Pression (MPa)	0,24		0,24	0,1	0,24	0,24	1	3	5
Phase	L		L	L	L/V	L/V	L/V	L/V	L/V

5.4 Production et stockage de l'hydrogène

L'électrolyse alcaline est une perspective prometteuse pour produire de l'hydrogène à partir d'électricité bas-carbone en France. La source d'énergie considérée est alors de l'électricité provenant de centrales nucléaires, de fermes éoliennes ou de centrales solaires. Cette étude s'attache à la production d'hydrogène à partir d'électricité à bas prix en étudiant deux cas : 1) utilisation d'électricité achetée à bas prix sur le marché spot (scénario de base) et 2) utilisation des surplus d'électricité en heure creuse des centrales nucléaires fonctionnant à puissance constante (scénario S-1).

L'hydrogène est produit de façon discontinue dans le temps. Par conséquent, le stockage tampon de l'hydrogène est une unité essentielle pour permettre le fonctionnement en mode continu de l'unité de synthèse du DME. Pour cette étude, la caverne de sel de Marge Cévenole est retenue comme site potentiel pour le stockage d'hydrogène en raison de la proximité de l'usine de synthèse de DME.

5.4.1 Description du procédé

Le schéma de procédé pour l'unité de production d'hydrogène est présenté sur la figure 5-6.

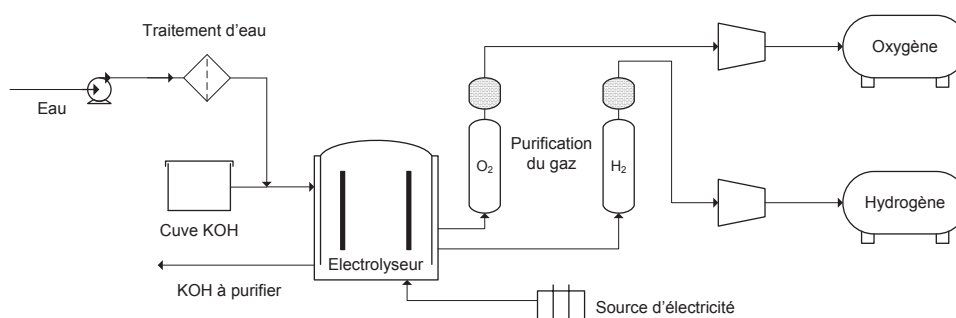


Figure 5-6 : Unité de production d'hydrogène par électrolyse

L'eau est purifiée puis entre dans l'électrolyseur qui est constitué d'électrodes empilées de façon rapprochée, un côté servant d'anode et l'autre de cathode. Le principe de fonctionnement consiste à faire circuler un courant continu à travers une solution aqueuse (électrolyte) afin de séparer les molécules d'hydrogène et d'oxygène. L'hydroxyde de potassium (KOH) est en général utilisé en tant qu'électrolyte [24]. La cathode et l'anode sont séparées par une membrane afin d'éviter que l'hydrogène et l'oxygène formés à chaque

électrode se recombinent. L'hydrogène et l'oxygène sont d'abord comprimés à 3 MPa puis la pression de l'hydrogène est augmentée à 8 MPa en vue du stockage souterrain.

5.4.2 *Scénarios d'approvisionnement d'électricité pour l'unité d'électrolyse*

Dans le scénario de base, l'électricité utilisée pour le fonctionnement de l'unité de production d'hydrogène provient du marché de gros. L'institut de Technico-Economie des Systèmes Energétiques du CEA (Itésé) [11] a développé un modèle pour évaluer le coût de production de l'hydrogène à partir des prix de l'électricité sur le marché spot European Power Exchange (EPEX). Mansilla et al. (2011), sur la base des données du prix d'électricité au marché Spot entre 2006 et 2010 (excluant l'année de crise économique de 2008), précisent que le coût optimum de la production d'hydrogène est atteint lorsque l'usine d'électrolyse fonctionne à puissance nominale durant 75 % de l'année [11].

Un autre scénario (S-1) prend en compte de l'électricité en surplus en provenance d'une centrale nucléaire fonctionnant en régime à puissance constante. En effet en France les centrales nucléaires ne sont pas toujours utilisées à puissance nominale mais peuvent être utilisées en mode dégradé pour s'adapter à la demande électrique. Cette spécificité française est liée à la très forte contribution du parc nucléaire français à la production d'électricité (environ 78%). Il reste ainsi environ 4-5% de la puissance nominale non utilisée [25].

Ce fonctionnement en mode dégradé est doublement pénalisant pour l'exploitant de la centrale. En effet pour faire varier la puissance d'un réacteur de type REP, deux moyens sont utilisables : abaissement des barres de contrôle et ajout de bore. Ces deux méthodes présentent des inconvénients :

L'utilisation des barres de contrôle normales signifie que dans une portion du cœur où les neutrons sont absorbés plutôt que faire fissionner les atomes d'uranium, mais si cela est maintenu, cela crée un déséquilibre dans le combustible avec des crayons de combustible plus réactifs dans leur partie basse que dans leur partie haute.

L'addition de bore à l'eau permet une baisse uniforme de la réactivité mais en retour, il faut traiter l'eau pour enlever le bore, ce qui augmente le volume de déchets radioactifs.

Par ailleurs il faut noter que le prix du combustible nucléaire ne représente qu'une petite partie du coût final de l'électricité (environ 15%) au contraire des énergies fossiles pour lesquelles il représente la majeure partie du prix. L'essentiel du prix revient de l'électricité

d'origine nucléaire réside en effet dans le coût de construction de la centrale nucléaire. Il paraît donc très intéressant pour un exploitant de centrale de chercher à fonctionner en mode nominal plutôt que de fonctionner en mode dégradé.

Le prix de l'électricité peut être sécurisé grâce à un contrat avec l'exploitant de la centrale. Pour ce scénario, nous étudions le cas de la centrale de Cruas qui a été mise en service en 1985. Cette centrale comprend quatre réacteurs à eau pressurisée (Pressurized Water Reactors, PWR), chacun d'une puissance de 915 MW, soit une puissance totale de 3,66 GW.

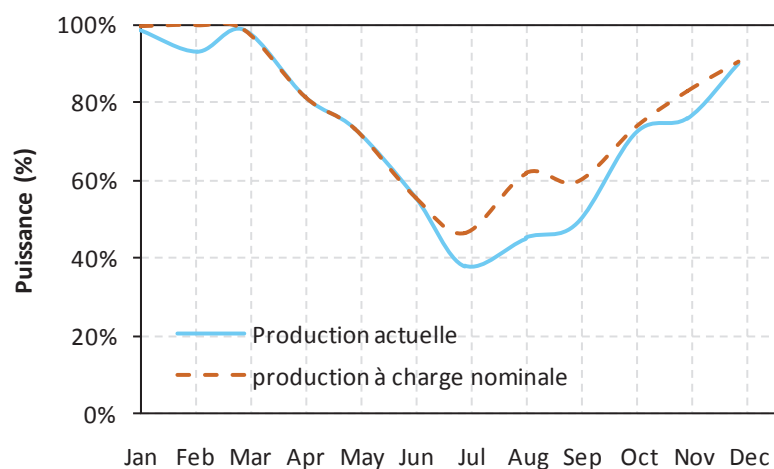


Figure 5-7 : Courbes de production de la centrale de Cruas

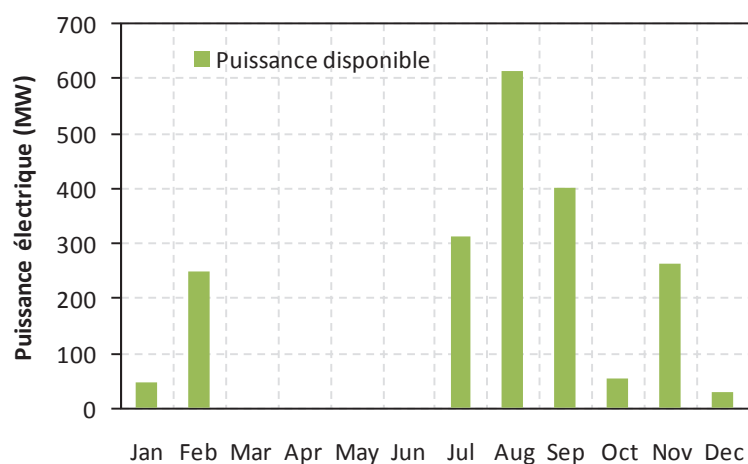


Figure 5-8 : Puissance disponible de la centrale de Cruas

La courbe de production actuelle de la centrale de Cruas est présentée sur la Figure 5-7 ainsi que celle qui correspond au cas où la centrale serait opérée en régime de base. D'après les données de ces courbes de production, l'énergie disponible de la centrale de Cruas si elle était opérée en régime de base serait de 1430 GWh par an avec une puissance maximale de 615 MW.

Les courbes de production d'électricité de la centrale de Cruas en 2009, ci-dessous, sont construites à partir de la base de données PRIS 2.0 de l'Agence internationale de l'énergie atomique [30]. La courbe de production à charge nominale ne prend en compte dans ses variations que les arrêts de tranche. La courbe de production réelle prend en compte, en plus des arrêts de tranche, les variations dues à la demande en électricité ou à des arrêts non souhaités.

5.4.3 Conception du procédé

L'unité d'électrolyse est conçue sur la base de la technologie d'électrolyseur alcalin IHT S-556 [13]. Le tableau 5-10 présente les données et les paramètres importants retenues pour la conception du procédé de production d'hydrogène par électrolyse. L'unité d'électrolyse est conçue pour utiliser seulement la quantité d'électricité nécessaire à la production d'hydrogène utilisée dans l'unité de production de DME, et non pas toute l'électricité disponible.

Tableau 5-10 : Caractéristiques de l'unité de production d'hydrogène

Paramètre	Unité	Valeur
Production d'hydrogène	kt/y	21,2
	10 ⁶ Nm ³ /an	236
<i>Electrolyseur IHT S-556 [9]</i>		
Capacité de production d'hydrogène	Nm ³ /h	760
Capacité de production d'oxygène	Nm ³ /h	380
Pression de gaz comprimé	MPa	3,0
Consommation d'énergie	kWh/Nm ³	4,65
<i>Scenario de base</i>		
Temps de fonctionnement	h/y	8760
Temps de fonctionnement à charge nominale	h/y	6570
Nombre d'électrolyseurs	unité	45
Puissance installée d'électrolyseurs	MW	159
<i>Scenario S-I</i>		
Nombre d'électrolyseurs	unité	83
Puissance installée d'électrolyseurs	MW	293

5.4.4 Résultats

Les profils type de production d'hydrogène pour le scénario de base et le scénario alternatif (électricité à bas coût du marché spot) et le scénario S1 (électricité en surplus en provenance de la central nucléaire) sont présentés Figure 5-8. Du fait de l'offre énergétique disponible plus élevée dans le scénario de base, 45 unités d'électrolyseurs sont nécessaires pour ce scénario, contre 83 pour le scénario alternatif. La consommation énergétique de l'usine d'électrolyse est de 1 TWh par an. Elle co-produit de l'oxygène de haute pureté à un niveau de 169 kilotonnes/an.

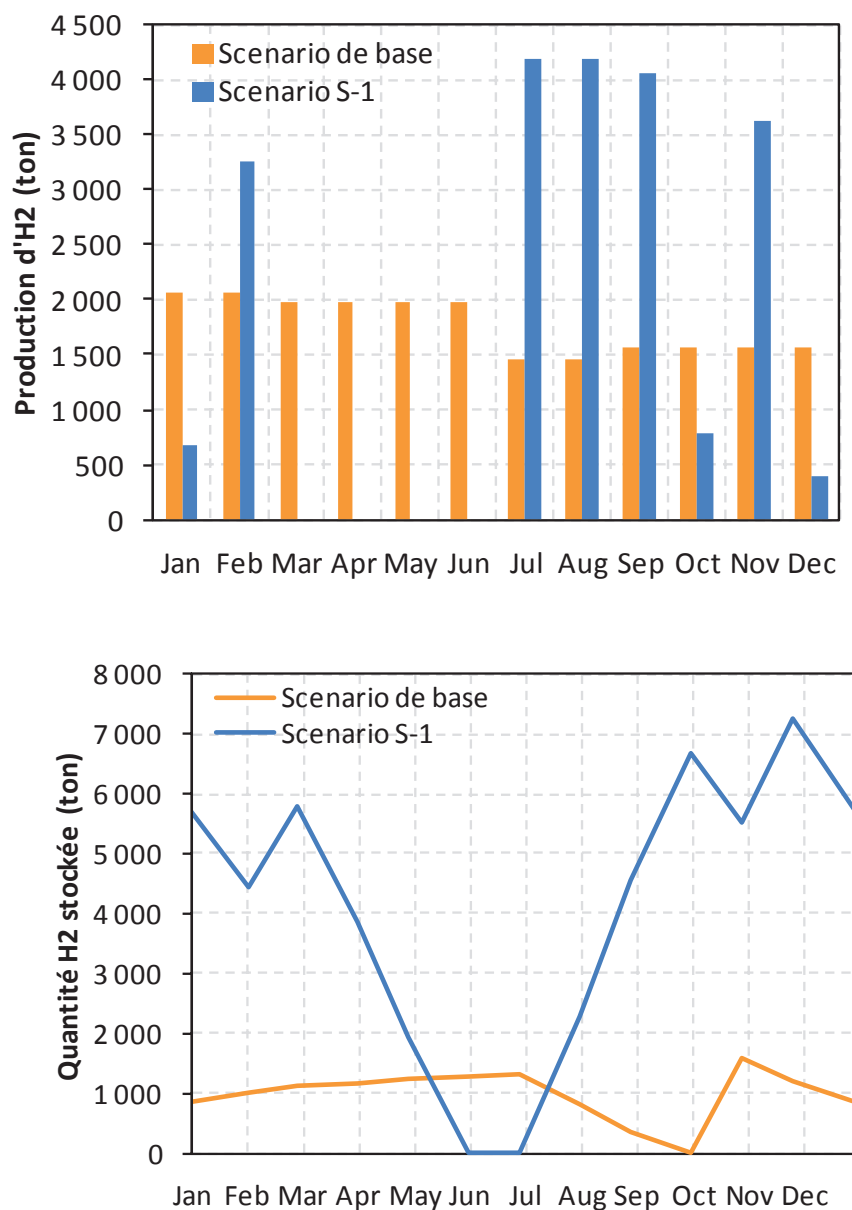


Figure 5-9 : Profils de production d'H₂ (haut) et profile de quantité de stockage d'H₂ (bas).

Comme la production d'hydrogène varie au cours du temps, un volume de stockage minimum d'hydrogène tampon est nécessaire pour assurer le fonctionnement en mode continu de l'unité de production de DME. Les variations de la quantité d'hydrogène stockée sont présentées Figure 5-8. Les volumes minimaux de stockage d'hydrogène sont dans le scénario de base et le scénario S- respectivement de 257000 m³ et 1,2 million m³. Un tel stockage semble difficile en surface, c'est pourquoi nous nous proposons de le faire dans une caverne de sel (en l'occurrence celle du marge Cévenole), suivant ainsi les recommandations du projet Hyfrance [16]. Par ailleurs, le coût de stockage d'hydrogène n'est pas pris en compte dans cette étude.

5.5 Usine de production de DME

L'usine de production de DME est composée de deux unités : l'unité de synthèse du méthanol et celle de synthèse de DME. Le méthanol est fabriqué à partir de CO₂ et d'H₂ produit par le procédé en deux étapes de RWGS. Le choix de ce procédé, qui est essentiellement lié à l'optimisation du rendement global procédé a été expliqué au chapitre 1.

5.5.1 *Description du procédé*

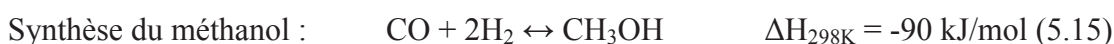
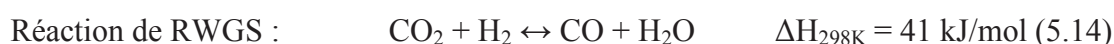
Le diagramme de procédé de l'usine de synthèse de DME est présenté en Figure 5-9. Le CO₂ et l'hydrogène sont envoyés à l'usine de production de DME avec un ratio molaire de 3 H₂ pour 1 CO₂.

Dans le réacteur de RWGS, le CO₂ réagit avec l'hydrogène pour produire du monoxyde de carbone et de l'eau. La température de fonctionnement est de 723 K. L'eau est enlevée à la sortie du réacteur par condensation à basse température. Le gaz de synthèse est partiellement recyclé pour ajuster le ratio molaire de CO, H₂ et CO₂. Ce ratio est important pour s'assurer que la stœchiométrie des réactions chimiques de la synthèse du méthanol soit satisfaite.

Le ratio molaire (H₂-CO₂)/(CO+CO₂) dans le gaz de synthèse à l'entrée du réacteur de synthèse de méthanol est pris égal à 2,1, pour pouvoir satisfaire les conditions de fonctionnement de la technologie Lurgi Megamethanol[®], prise comme technologie de référence. Le gaz de synthèse est réchauffé à 523 K et envoyé vers le réacteur de synthèse de méthanol. La réaction de synthèse est fortement endothermique. Une série de réacteurs de synthèse avec des refroidisseurs intermédiaires est utilisée pour éviter un emballement

thermique. A la sortie du réacteur, le produit de réaction est séparé par un flash liquide-vapeur. Le gaz (pauvre en méthanol) est recyclé et purgé partiellement pour éviter l'accumulation de gaz inertes comme l'azote. Le gaz recyclé est envoyé à l'unité de PSA (Pression Swing Adsorption) pour séparer l'hydrogène et ajuster le ratio H_2/CO_2 dans le gaz de synthèse vers le réacteur de RWGS. L'unité de PSA produit de l'hydrogène de grande pureté (99-99.99% en volume) en enlevant des concentrations relativement élevées en CO et CO_2 . L'unité de PSA fonctionne à une pression de 5 MPa à température ambiante. L'hydrogène récupéré est pressurisé à 5 MPa et retourné dans le flux d'hydrogène en amont procédé.

Le méthanol est converti en DME dans un réacteur adiabatique à lit fixe, à la pression de 1 MPa et à une température interne de 523 K. La synthèse de DME est exothermique, comme indiqué par l'équation 5.16 :



L'eau est recyclée dans le réacteur de synthèse de DME pour éviter tout emballement thermique. La température à la sortie du réacteur est maintenue sous 633 K pour garder un fort taux de conversion de méthanol en DME (le taux de conversion baisse avec la température) et éviter la désactivation du catalyseur. Le DME est séparé du méthanol et de l'eau dans une colonne de distillation. Le méthanol et l'eau restant sont alors envoyés vers une deuxième colonne de distillation où une partie de l'eau peut être enlevée alors que le méthanol et l'eau restante sont recyclés vers le réacteur de déshydratation en DME.

5.5.2 *Simulation du procédé*

Le diagramme de schéma de procédé est présenté Figure 5.10. L'objectif est de produire du DME avec une pureté massique de 98%. Le procédé est conçu sur une base de fonctionnement de 7920 heures/an.

Les équilibres liquide-vapeur ont été modélisés avec l'équation « Soave-Redlich-Kwong » (SRK). Le modèle « Non-Random Two Liquid » (NRTL) a été utilisé pour calculer l'équilibre eau/méthanol dans le flash permettant la condensation de l'eau en sortie de la réaction de RWGS. Le modèle « UNiVersal QUAsiChemical » (UNIQUAC) a été utilisé pour

modéliser les équilibres liquide-vapeur dans le système eau/CO₂ dans les colonnes de distillation. Les interactions binaires ont été estimées partir du modèle « UNIversal Functional Activity Coefficient » (UNIFAC). Le Tableau 5-11 présente les paramètres clefs pour le design du procédé de synthèse DME.

Tableau 5-11 : Paramètres de l'unité de production de DME

Paramètre	Unité	Valeur
<i>Spécifications de production</i>		
Pureté du DME	% mass.	98
Pression du DME	MPa	3
<i>Paramètres de fonctionnement</i>		
Ratio d'alimentation H ₂ / CO ₂	mol/mol	3
Débit d'alimentation CO ₂	kt/y	151
Débit d'alimentation H ₂	kt/y	21
Temps de fonctionnement	h/y	7920
<i>Réacteur RWGS</i>		
Température d'entrée	K	723
Température de sortie	K	> 710
Pression de fonctionnement	MPa	5
Fraction de vapeur entrante	mol/mol	< 0,002
<i>Réacteur de synthèse du méthanol</i>		
Température de fonctionnement	K	523
Pression de fonctionnement	MPa	5
Rapport molaire entrant(H ₂ -CO ₂)/(CO ₂ +CO)	mol/mol	2,1
Fraction de CO ₂ entrant	mol CO ₂ /mol	0,04
<i>Unité de purification (synthèse méthanol)</i>		
Ratio de recyclage/purge	mol/mol	19
Pression flash CO ₂	kPa	105
Fraction de CO ₂ dans le méthanol produit	mol CO ₂ /mol	< 0,001
<i>Réacteur (DME process)</i>		
Température d'entrée	K	523
Température de sortie	K	< 633
Pression de fonctionnement	MPa	1
<i>Unité de purification (DME process)</i>		
Colonne de distillation DME-méthanol		
➤ Pression de fonctionnement	MPa	1
➤ Nombre d'étages		17
➤ Etage d'alimentation		10
➤ Température du condenseur	K	320
➤ Température du rebouilleur	K	421
➤ Ratio de reflux	mol/mol	1,8
Colonne de distillation Eau-méthanol		
➤ Pression de fonctionnement	kPa	150
➤ Nombre d'étages		13
➤ Etage d'alimentation		3
➤ Température du condenseur	K	353

➤ Température du rebouilleur	K	384
➤ Ratio de reflux	mol/mol	0,5

5.5.3 *Conception des équipements*

Réacteur RWGS : Le réacteur de RWGS est un réacteur adiabatique à lit fixe. Le volume du catalyseur rempli dans le réacteur est conçu pour être opérationnel avec un GHSV de 15000 h^{-1} .

Réacteur de synthèse de méthanol : Le réacteur de synthèse de méthanol est basé sur la technologie Lurgi Methanol. Le volume du catalyseur rempli dans le réacteur est conçu pour être opérationnel avec un GHSV de 15000 h^{-1} .

Réacteur de synthèse de DME : Le réacteur de synthèse de DME est basé sur la technologie de Topsoe industrial DME, il s'agit d'un réacteur adiabatique à lit fixe. Le volume du réacteur est basé sur un temps de séjour de 30 secondes. Le volume du catalyseur dans le réacteur est conçu pour être opérationnel avec un GHSV de 500 h^{-1} .

Colonnes de distillation : Les colonnes de distillation sont conçues avec un taux d'engorgement de 70%. Chaque colonne est équipée d'un ensemble de 15 plateaux perforés.

Compresseurs : Les compresseurs sont des compresseurs centrifuges, conduits par des moteurs électriques avec une efficacité isentropique de 80%.

Echangeur de chaleur : Ils sont conçus sur la base d'échangeurs contre-courant à tête flottante, avec un rendement de 90%. La température minimum est de 10 K.

5.5.4 *Résultats de simulation*

Environ 95% du CO_2 en entrée est converti en DME et le reste du CO_2 sort du procédé avec les différents effluents de sortie. Les bilans matières sont résumés dans les Tableaux ci-dessous :

Tableau 5-12 : Bilans matières du procédé CO₂ to DME

Courant No.	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313
Température (K)	313	313	314	700	723	710	331	313	313	313	314	314	501
Pression (MPa)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Fraction vapeur	1	1	1	1	1	1	0,99	0,99	0	1	1	1	1
Débit massique (kg/h)	2675	19100	431910	431910	431910	431910	431910	431910	8400	423510	397040	26469	26469
Débit molaire (kmol/h)	1327	435	39872	39872	39872	39872	39872	39872	449	39423	36959	2464	2464
Composition molaire (kmol/h)													
CO ₂	0	433	2023	2023	2023	1587	1587	1587	7	1580	1482	99	99
CO	0	0	10163	10163	10163	10599	10599	10599	0	10599	9936	662	662
H ₂	1327	0	27572	27572	27572	27137	27137	27137	0	27137	25441	1696	1696
H ₂ O	0	1	67	67	67	503	503	503	433	70	65	4	4
Méthanol	0	0	27	27	27	27	27	27	10	17	16	1	1
Dimethyl éther	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	0	2°-2	2°-2	2°-2	2°-2	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	0	6°-2	20	20	20	20	20	20	0	20	19	1	1

Courant No.	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326
Température (K)	523	523	394	386	313	313	313	313	313	313	305	328	328
Pression (Mpa)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0,1	0,1	0,1
Fraction vapeur	1	1	0,88	0,84	0,72	1	1	1	1	0	0,06	0,14	1
Débit massique (kg/h)	26469	26469	26469	26469	26469	11999	600	11399	177	14471	14471	14471	2391
Débit molaire (kmol/h)	2464	1616	1616	1616	1616	1171	59	1113	88	444	444	444	66
Composition molaire (kmol/h)													
CO ₂	99	98	98	98	98	74	4	70	0	25	25	25	23
CO	662	239	239	239	239	239	12	227	0	0	0	0	0
H ₂	1696	847	847	847	847	847	42	805	88	0	0	0	0
H ₂ O	4	5	5	5	5	4°-2	0	4°-2	0	5	5	5	2°-1
Méthanol	1	425	425	425	425	10	5°-1	10	0	415	415	415	43
Dimethyl éther	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	1	1	1	1	1	1	6°-2	1	0	0	0	0	0

Tableau 5-13 : Propriétés des courants de l'unité de production de DME

Courant No.	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340
Température (K)	303	328	329	303	304	303	509	313	313	313	325	410	409	523
Pression (Mpa)	0,1	0,1	1	0,1	1	0,1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fraction vapeur	0,43	0	0	0	0	1	1	0,81	1	0	0	0,88	0,96	1
Débit massique (kg/h)	2391	12079	12079	1206	1206	1185	1185	1185	1008	178	13463	13463	18636	18636
Débit molaire (kmol/h)	66	378	378	38	38	29	29	29	23	5	421	421	576	576
Composition molaire (kmol/h)														
CO ₂	23	1	1	6 ^e -1	6 ^e -1	23	23	23	22	4 ^e -1	2	2	2	2
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	2 ^e -1	5	5	2 ^e -1	2 ^e -1	9 ^e -3	9 ^e -3	9 ^e -3	1 ^e -3	8 ^e -3	5	5	29	29
Méthanol	43	372	372	37	37	6	6	6	8 ^e -1	5	414	414	505	505
Dimethyl Ether	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	39	39
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Courant No.	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353
Température (K)	631	406	405	320	320	320	320	472	421	353	353	495	384
Pression (Mpa)	1	1	1	1	1	1	3	5	1	0,15	0,15	1	0,15
Fraction vapeur	1	0,67	0,66	0,95	0	1	0	1	0	0,22	1	1	0
Débit massique (kg/h)	18636	18636	19143	10108	506	9601	9601	1699	9035	9035	5173	5173	3862
Débit molaire (kmol/h)	576	576	588	591	11	209	209	39	368	368	155	155	213
Composition molaire (kmol/h)													
CO ₂	2	2	2	2	1 ^e -2	2	2	38	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	236	236	236	0	0	0	0	0,1	236	236	25	25	211
Méthanol	92	92	92	2	9 ^e -1	7 ^e -1	7 ^e -1	0,8	91	91	91	91	8 ^e -2
Dimethyl Ether	246	246	257	216	10	206	206	0	41	41	39	39	1
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5-14 : Propriétés des équipements de l'unité de production de DME

Equipment	P-301	P-302	P-303	C-301	C-302	V-301	V-302	V-303
Matériau	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Inox	Acier au carbone	Inox 316	Inox 316	Inox 316
Puissance (kW)	6,2	0,6	10,4	70	327			
Efficacité	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8			
Type/Drive	Centrifuge/ Electrique	Centrifuge/ Electrique	Centrifuge/ Electrique	Rotatif/ Electrique	Centrifuge/ Electrique			
Temp. max (K)	329	304	320	509	495	313	313	328
Pression entrée (Mpa)	0,1	0,1	1	0,1	0,1			
Pression sortie (Mpa)	1	1	3	1	1			
Diamètre (m)						2,0	2,0	2,0
Hauteur (m)						10	6,8	9,2
Orientation						Verticale	Verticale	Verticale
Pression (Mpa)						5	5	0,1

Equipment	V-304	V-305	V-306	T-301	T-302	R-301	R-302	R-303
Matériau	Inox 316	Inox 316	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier aluminisé	Inox 316	Acier au carbone
Diamètre (m)	2,0	1,0	2,0	1,2	1	2,0	1,4	1,4
Hauteur (m)	7,3	3,7	8,8	16,0	9,6	16,3	10,0	10,0
Orientation	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale	Verticale
Pression (Mpa)	0,1	1	1	1	0,1	5	5	1
Type				Plat. Glitsch	Plat. Glitsch	Lit fixe	S-T, Tête flottant	Lit fixe
Garnissage				16 SS plateaux	12 SS plateaux	3*6,6 m hauteur du lit catalytique		7,2 m hauteur du lit catalytique
Temp. max (K)								
Besoin éner. (MW)								
U (W/m²K)						723	523	631
Surface (m²)							11,9	
Catalyseur							1000	
							106	
						64 t du cat. Fe/Ce/Ag	18 t du cat. Cu/Zn/Al	106 kg du zéolite

Equipment	E-301	E-302	E-303	E-304	E-305	E-306	E-307	E-308
Type	T-S fixe	Four électrique	Tête flottante	Tête flottante	Multiple-pipe	Double-pipe	Tête flottante	Multiple-pipe
Besoin éner. (MW)	131	7,9	-8,0	5,2	0,5	0,7	-3,2	-0,4
Efficacité	0,9	1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
U (W/m²K)	1000		1000	1000	1000	1000	1000	1000
Surface (m²)	10716		643	127	27	10	117	31
<i>Calandre</i>								
Matériau	Inox 316	Acier au carbone	Acier au carbone	Inox 316	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone
Temp. max (K)	700		313	501	533	328	318	318
Pression (MPa)	5		0,1	5	4,7	0,1	0,1	0,1
Phase	V		L	V	L/V	L/V	L	L
<i>Tube</i>								
Matériau	Inox 316		Acier au carbone	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316	Inox 316
Temp. max (K)	710		331	523	523	394	386	328
Pression (MPa)	5		5	5	5	5	5	0,1
Phase	V		L/V	L/V	V	L/V	L/V	L/V

Equipment	E-309	E-310	E-311	E-312	E-313	E-314	E-315
Type	Double-pipe	Tête flottante	Tête flottante	Tête flottante	Tête flottante	Tête flottante	Tête flottante
Besoin éner. (MW)	-0,1	4,6	1,3	2,7	0,9	0,8	1,7
Efficacité	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
U (W/m²K)	1000	1000	1000	1000	1140	1000	1140
Surface (m²)	3	37	33	223	69	22	50
<i>Calandre</i>							
Matériau	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone
Temp. max (K)	323	631	533	310	433	318	384
Pression (MPa)	0,1	1	4,7	0,1	0,6	0,1	0,1
Phase	L	L/V	L/V	L	L/V	L	L/V
<i>Tube</i>							
Matériau	Inox 316	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone
Max. temp (K)	509	410	523	320	421	353	417
Pression (MPa)	1	1	1	1	1	0,1	0,4
Phase	L/V	L/V	V	L/V	L/V	L/V	L/V

5.6 Optimisation du procédé CO₂ to DME

Le procédé pour être le plus intéressant possible est essentiellement soumis à deux contraintes majeures : avoir un rendement énergétique et un rendement carbone les plus élevés possible. Dans notre procédé il est possible de récupérer la chaleur issue du procédé CO₂ to DME pour satisfaire les besoins de l'unité de capture CO₂.

5.6.1 *Design des échanges de chaleur*

Le réseau de chaleur a été conçu avec un pincement d'échangeur minimum de 10K. Dans l'usine de DME, la ligne de purge (ligne 302), contenant du monoxyde de carbone CO, de l'hydrogène et du méthanol est utilisée comme combustible avec de l'oxygène pour les chaudières E-305, E-311 and E-313 et dans le générateur de vapeur. Comme de l'oxygène pur est utilisé dans le processus de combustion, le flux en sortie du brûleur contient une forte concentration de CO₂ qui peut être recyclé dans le procédé en amont (pour maximiser le rendement carbone).

La vapeur saturée à 0,4 MPa est utilisée pour fournir de la chaleur dans les bouilleurs E-103 et E-315. La chaleur générée par le réacteur de synthèse méthanol est transportée sous forme de vapeur saturée à 0,4 MPa (417 K).

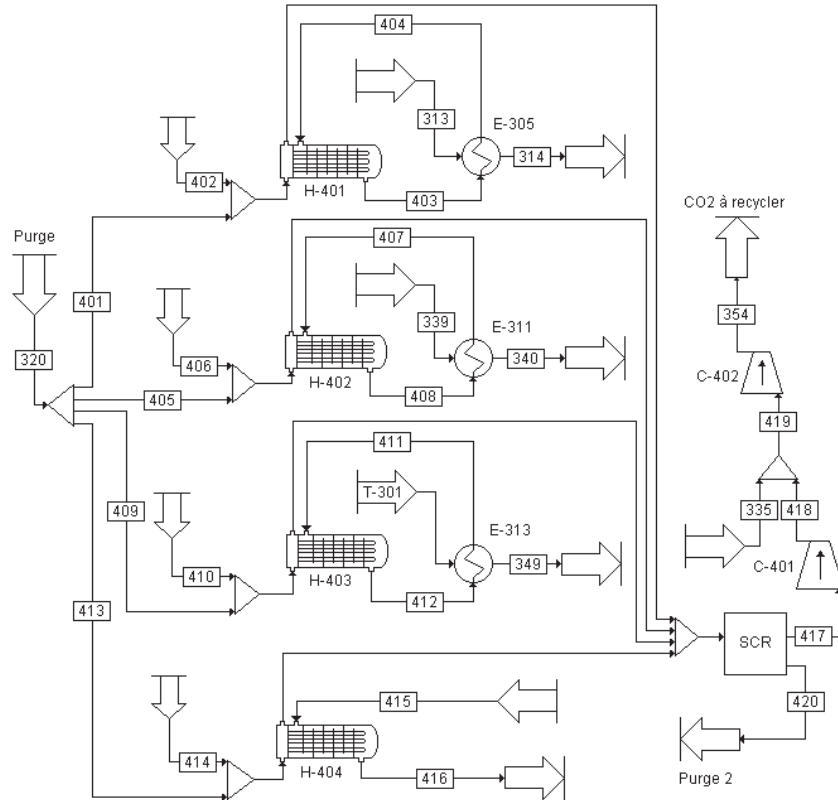


Figure 5-11 : Schéma du réseau d'échangeurs de chaleur

Tableau 5-15 Bilan matière des utilités

Courant No.	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410
Température (K)	311	303	533	533	311	303	533	533	311	303
Pression (MPa)	0,1	0,1	4,7	4,7	0,1	0,1	4,7	4,7	0,1	0,1
Fraction vapeur	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1
Débit massique (kg/h)	74	112	1000	1000	215	320	2887	2887	137	205
Débit molaire (kmol/h)	7	4	56	56	21	10	160	160	13	6
Débit molaire part. (kmol/h)										
CO ₂	0,5	0	0	0	1	0	0	0	0,8	0
CO	1	0	0	0	4	0	0	0	3	0
H ₂	5	0	0	0	15	0	0	0	10	0
H ₂ O	2e-4	0	56	56	7e-4	0	160	160	4e-4	0
Méthanol	6e-2	0	0	0	0,2	0	0	0	0,1	0
O ₂	0	4	0	0	0	10	0	0	0	6
N ₂	8e-3	0	0	0	2e-2	0	0	0	1e-2	0

Courant No.	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420
Température (K)	433	433	311	303	417	417	313	313	472	313
Pression (MPa)	0,6	0,6	0,1	0,1	0,4	0,4	0,1	1	5	0,1
Fraction vapeur	0	1	1	1	0	1	1	1	1	3e-3
Débit massique (kg/h)	1477	1477	174	259	1857	1857	691	691	1699	803
Débit molaire (kmol/h)	82	82	17	8	103	103	16	16	39	44
Débit molaire part. (kmol/h)										
CO ₂	0	0	1	0	0	0	16	16	38	0,5
CO	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	82	82	5e-4	0	103	103	0,1	0,1	0,1	43
Méthanol	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0,8	0
O ₂	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
N ₂	0	0	2e-2	0	0	0	0	0	0	6e-2

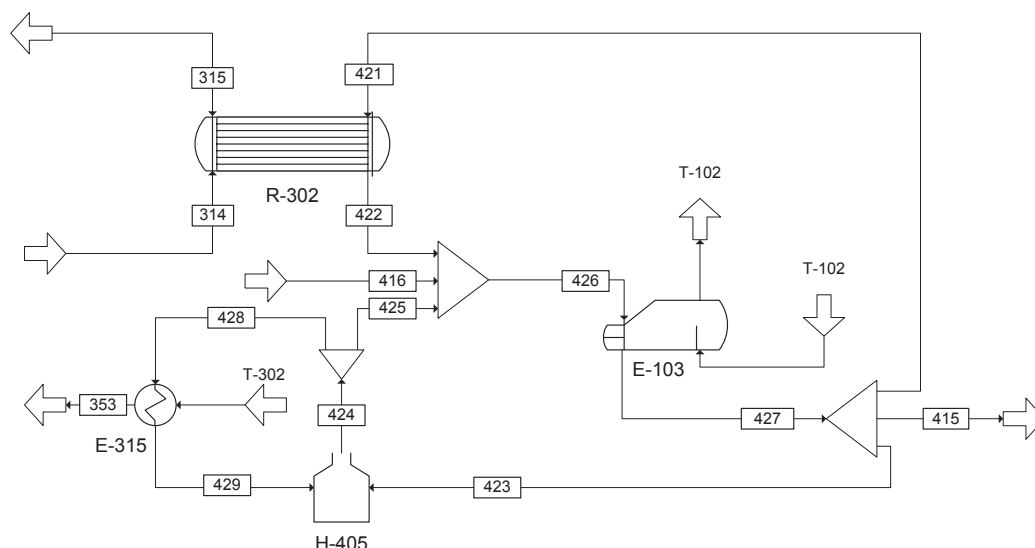


Figure 5-12 : Schéma du réseau d'échangeurs de chaleur (cont.)

Tableau 5-16 : Bilan matière des utilités (cont.)

Courant No.	421	422	423	424	425	426	427	428	429
Température (K)	417	417	417	417	417	417	417	417	417
Pression (MPa)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Fraction vapeur	0	1	0	1	1	1	0	1	0
Débit massique (kg/h)	20000	20000	11663	14498	11663	33520	33520	2836	2836
Débit molaire (kmol/h)	1111	1111	648	805	648	1862	1862	158	158
Fraction molaire H ₂ O	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 5-17 : Sommaire des équipements

Équipement	H-401	H-402	H-403	H-404	H-405	C-401	C-402
Type	Chaudière à gaz	Chaudière à gaz	Chaudière à gaz	Chaudière à gaz	Chaudière électrique	Rotatif /Electrique	Rotatif /Electrique
Besoin éner. (MW)	0,5	1,3	0,9	1,1	8,6	4e-2	7e-2
Efficacité	0,9	0,9	0,9	0,9	1	0,8	0,8
U (W/m ² K)	1000	1000	1000	1000			
Surface (m ²)	51	148	95	122			
Matériau	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone	Acier au carbone		Inox 316	Inox 316
Pression (MPa)	4,7	4,7	0,6	0,4			
Température (K)	543	543	443	427		539	472
Pression entr (MPa)						0,1	1
Pression sort (MPa)						1	5

5.6.2 Résultats

a. Conversion du DME

A partir de 168 kilotonnes de CO₂, il est possible de produire 76 kilotonnes de DME. La quantité d'énergie ainsi stockée est équivalente à 58 kilotonnes de pétrole, sur la base de la comparaison des PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur).

b. Utilitaires

Les consommations et productions énergétiques des utilitaires sont résumées dans le Tableau 5-18.

Tableau 5-18 : Consommation d'utilités

Utilité	Unité	Consommation	Production
Electricité	GWh/an	1284,1	-
- Unité purification du gaz	GWh/an	42,0	
- C-101, C-102, C-103, C-104, P-101, P-102	GWh/an	10,9	
- Unité électrolyse	GWh/an	1096,0	
- Unité PSA	GWh/an	1,3	
- C-301, C-302, P-301, P-302, P-303	GWh/an	3,3	
- E-302	GWh/an	62,6	
- H-405 (générateur du vapeur à 417 K)	GWh/an	68,0	
Vapeur d'eau saturé (0,4 MPa, 417 K)	kt/an	287,9	287,9
- E-103 (bouilleur régénérateur)	kt/an	265,4	
- E-315 (MeOH-H ₂ O bouilleur colonne de distillation)	kt/an	22,5	
- R-302	kt/an		158,4
- H-404	kt/an		14,7
- H-405	kt/an		114,8
Vapeur d'eau saturé (0,6 MPa, 433 K)	kt/an	11,7	11,7
- E-313	kt/an	11,7	
- H-403	kt/an		11,7
Vapeur d'eau saturé (4,7 MPa, 533 K)	kt/an	30,8	30,8
- E-305	kt/an	7,9	
- E-311	kt/an	22,9	
- H-401	kt/an		7,9
- H-402	kt/an		22,9
Eau refroidissement (303 K)	kt/an	18944	-
Eau refroidissement (283 K)	kt/an	77,2	-
Eau déionisé	kt/an	190,7	-
Oxygène	kt/an	7,1	169,5

b. Rendement énergétique

Le rendement énergétique (η) du procédé est calculé, comme l'équation (5.15), par la somme du produit du flux des combustibles du produit fini (DME 75 kt/an, méthanol 0,2 kt/an) et du pouvoir calorifique supérieur (PCS) des combustibles du produit fini (DME 31,7 MJ/kg, méthanol 22,9 MJ/kg [26]), divisé par l'énergie fournie dans le procédé. Concernant le fait que le procédé CO₂ to DME est conçu en utilisant l'électricité comme la seule source d'énergie provenant de l'extérieur (hors site), l'énergie fournie dans le procédé est calculée par la somme de la consommation d'électricité qui vaut 1284 GWh/an.

$$\eta = \frac{\sum(\text{PCS du combustible} \times \text{flux du combustible dans le produit fini})}{\text{Energie fournie}} \quad (5.17)$$

Le rendement énergétique du procédé CO₂ to DME est de 52 %. Cette valeur est comparable à celles des procédés de production du DME à partir de charbon ou de gaz naturel.

Abattement du CO₂

Le bilan matière de dioxyde de carbone dans le procédé CO₂ to DME est montré dans le Tableau 5-18. Comme 88% du CO₂ est converti en DME, la capacité de recyclage du CO₂ du procédé CO₂ to DME est environ 148,5 kilotonnes (des 168 kilotonnes de CO₂ au total).

Tableau 5-19 : Bilan de CO₂ dans le procédé global

Unité	Flux du CO ₂ (kt/an)				
	Entrée	Production	Consommation	Sortie (effluent)	Sortie (produit)
<i>Procédé</i>					
Purification du gaz	168,0	0	0	0,1	167,9
Capture CO ₂	167,9	0	0	16,8	151,1
Electrolyse	-	-	-	-	-
Méthanol	156,5	0	152,0	2,4	2,1
DME	0,8	0	0	0	0,8
<i>Utilitaire</i>					
Générateur vapeur	1,3	4,3	0	0,2	5,4
Globale	168,0	4,3	152,0	19,5	0,8

5.6.3 *Analyses des résultats*

Pour estimer le potentiel de récupération de CO₂ il faut comptabiliser les émissions liées au procédé lui-même et celles liées à l'utilisation du combustible pour produire le ciment. La technologie actuelle de la production du ciment en France donne une moyenne d'émissions de CO₂ de 0,6 tonne par tonne de ciment [27]. Les émissions de CO₂ provenant de l'industrie du ciment en France avoisinent 11 Mt CO₂ par an [27,28]. Comme nous pouvons le constater dans la partie 5.6.2., autour de 88% de CO₂ dans les fumées d'une cimenterie peut être évité par l'intégration avec un procédé CO₂ to DME. Le couplage du procédé CO₂ to DME avec les cimenteries peut diminuer les émissions du CO₂ de 9,7 Mt CO₂ par an.

Pour la production du DME, une tonne du DME est produite par la conversion de 2,21 tonnes de CO₂ et 0,28 tonne d'hydrogène. Dans le cas où la globalité des émissions de CO₂ des cimenteries en France est capturée pour être converties en DME, nous pouvons produire du DME avec une capacité de 4,9 Mt par an. Actuellement la consommation du pétrole brut dans le transport en France est de 46,6 Mtep [29]. Dans ce cas, la production du DME à 4,9

Mt par an, qui a un pouvoir énergétique équivalent à 3,7 Mtep par an, peut se substituer à environ 8% de la consommation du pétrole dans le secteur des transports.

Références bibliographiques

- [1] Ciments Calcia. Développement Durable. Les émissions de CO₂. [http://www.ciments-calcia.fr/FR/Développement+durable/Environnement/Les+émissions+de+CO₂/](http://www.ciments-calcia.fr/FR/Développement+durable/Environnement/Les+émissions+de+CO2/) [consultée en juin 2012].
- [2] Ciments Calcia. Cruas Une cimenterie au service du cadre de vie. <http://www.ciments-calcia.fr/NR/rdonlyres/2B6C5025-CC06-426F-87AE-D2D5276E2DBA/0/Cruas2011pdf.pdf> [consultée en juin 2012].
- [3] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Registre Français des Emissions Polluantes sur Internet. 2010. <http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/> [consulté en octobre 2011].
- [4] Lurgi. Lurgi MegaMethanol. <http://www.lurgi.com> [consulté en janvier 2012].
- [5] Haldor Topsoe. Cost Effective Topsoe DME Production Technology Gasochem 2007. <http://www.topsoe.com> [consulté en février 2012].
- [6] Folger P. Carbon Capture: A Technology Assessment. 2010. Congressional Research Service Reports. Paper 19. <http://digitalcommons.unl.edu/crsdocs/19> [consulté en juillet 2012].
- [7] Hoenig V, Hoppe H, Emberger B. Carbon Capture Technology – Options and Potentials for the Cement Industry. PCA R&D Serial No. 3022. European Cement Research Academy 2007.
- [8] Barker DJ, Turner SA, Napier-Moore PA, Clark M, Davison JE. CO₂ Capture in the Cement Industry. GHGT-9. Energy Procedia. 2009;1:87-94.
- [9] Bosoaga A, Masek O, Oakey JE. CO₂ Capture Technologies for Cement Industry. GHGT-9. Energy Procedia. 2009;1:133-40.
- [10] EEX. Emission Rights Spot. <http://www.eex.com/en> [consulté en juillet 2012].
- [11] Mansilla C, Dautrement S, Shoai Tehrani B, Cotin G, Avril S, Burkhalter E. Reducing the hydrogen production cost by operating alkaline electrolysis as a discontinuous process in the French market context. Int J Hydrogen Energ. 2011;36(11):6407-13.
- [12] NREL (National Renewable Energy Laboratory). Current (2009) State-of-the-Art Hydrogen Production Cost Estimate Using Water Electrolysis. NREL/BK-6A1-46676. September 2009. U.S. Department of Energy. <http://hydrogen.energy.gov/pdfs/46676.pdf> [consulté en juillet 2012].
- [13] IHT. <http://www.iht.ch/> [consulté en juillet 2012].
- [14] Ogden JM. Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure. Annu Rev Energy Environ. 1999;24:227-79.
- [15] Praxair. <http://www.praxair.com/> [consulté en juillet 2012].
- [16] Le Duigou A, Quéméré MM, Marion P, Houel P, Menanteau P, Sinégre L, Nadau L, Rastetter, Cuni A, Mulard P, Antoine L, Alleau T. Aims and First Assessments of the French Hydrogen Pathways Project HyFrance3. 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 (WHEC 2010) ; 2010 May 16-21.

- [17] US Department of Energy. SNOXTM Flue Gas Cleaning Demonstration Project: A DOE Assessment. Morgantown (WV) and Pittsburgh (PA): National Energy Technology Laboratory. US Department of Energy; 2000 Jun. DOE/NETL-2000/1125.
- [18] Di Pisa G, Giandomenico Bondi- Raffineria di Gela. SNOXTM Flue Gas Treatment Technology for Boilers Burning Petcoke. An experience of almost 9 years of continuous running. Rio De Janeiro, May 28-30, 2008.
- [19] Chapel DG, Ernest J, Mariz CL. Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends. The Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting; 1999 Oct 4-6; Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
- [20] Goff GS. Oxidative degradation of aqueous monoethanolamine in CO₂ capture processes: Iron and copper catalysis, Inhibition, and O₂ Mass transfer. PhD Thesis, The University of Texas at Austin. 2005.
- [21] Chi S, Rochelle TG. Oxidative degradation of Monoethanolamine. Ind Eng Chem Res. 2002;41(17):4178-86.
- [22] Rochelle G, Bishnoi S, Chi S, Dang H, Santos J. Research needs for CO₂ capture from flue gas by aqueous absorption/stripping. Final report for P.O. No. DE-AF26-99FT01029 U.S. Department of Energy. Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, PA 15236, January 17, 2001.
- [23] Koch-Glitsch. Intalox Packed Tower Systems. IMTP® High Performance Packing. <http://www.koch-glitsch.com/Document%20Library/KGIMTP.pdf> [consulté en juillet 2012].
- [24] AFH2. Production d'Hydrogène par électrolyse de l'eau. http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_3_2_1.pdf [consulté en juillet 2012].
- [25] CEA. ELECNUC Les centrales nucléaires dans le monde – Nuclear power plants in the world. Edition 2011.
- [26] Hydrogen Analysis Resource Center. Lower and Higher Heating Values of Hydrogen and Fuels. http://hydrogen.pnl.gov/cocoon/morf/.../lower_and_higher_heating_values.xls [consulté en juillet 2012].
- [27] Habert G, Billard C, Rossi P, Chen C, Roussel N. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. Cement Concrete Res. 2010;40(5):820-6.
- [28] <http://www.infociments.fr/publications/industrie-cimentiere/statistiques/st-g08-2010> [consulté en juillet 2012].
- [29] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Repere.pdf> [consulté en juillet 2012].
- [30] <http://prisweb.iaea.org/Wedas/WEDAS.asp> [consulté en juillet 2012].
- [31] IEA Greenhouse Gas R&D Programme. IEA GHG CO₂ Emissions Database v. 2006. Stoke Orchard, Cheltenham Glos, UK: IEA GHG CO₂ emissions database v2006.xls.
- [32] Lecomte F, Broutin P, Lebas E. Le captage du CO₂ – Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. IFP Publications. Editions Technip, Paris. 2010.

CHAPITRE 6 :

Evaluation économique simplifiée du procédé CO₂ to DME

Le but de cette partie est de faire une évaluation rapide du coût de production du produit diméthyl éther (98,6 % DME en poids) afin de valider la pertinence d'un tel procédé dans le contexte énergétique actuel et futur. Après un calcul économique basé notamment sur un coût de l'hydrogène issu de travaux récents de CEA Itésé, nous étudions l'impact de différentes variables dont la possibilité de valoriser l'oxygène co-produit.

6.1 Eléments de calcul économique

Le coût de production du DME se décompose en plusieurs unités :

- unité purification du gaz,
- unités de production de l'hydrogène,
- unité de capture du CO₂,
- unité de production du DME.

Les coûts de production de l'unité purification du gaz est issu de [1]. Le coût actualisé pour la purification du gaz, en année 1996, est de 256 \$ par ton de SO₂ et NO_x retiré. Afin de mettre à jour ce coût, nous utilisons l'indice de mise à jour des coûts des équipements Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) [2].

$$\text{Ch arg e capital 2011} = \text{Ch arg e capital 1996} \cdot \left(\frac{\text{CEPCI 2011}}{\text{CEPCI 1996}} \right) \quad (6.1)$$

où CEPCI (1996) est 381,7 et CEPCI (2011) est 564,8. Les valeurs obtenues ont été converties en euro sur la base d'un euro égal à 1.3 dollar. Le coût de production de l'unité purification du gaz est de 291 € par tonne de SO₂ et NO_x retiré. Ce coût de production est de 0,11 M€ par an ou 0,001 €/kg DME.

Le coût de production de l'hydrogène de l'unité d'électrolyse, est issu des travaux de CEA/Itésé, qui l'estime dans une publication récente à 3.27 €/kg pour le scénario de base [3].

Le coût de l'unité Pression swing est de 25 €/1000Nm³/h [4].

Tableau 6-1 : Coût de production de l'hydrogène

Coût de production de l'hydrogène	Coût de production (M€/an)	Coût de production (€/kg produit DME)
Unité d'électrolyse	69,28	0,91
Unité d'adsorption Pression swing	0,43	0,01
Total	69,71	0,92

Le coût de production du DME dans le procédé CO₂ to DME, hors la production de l'hydrogène, est calculé dans cette partie. Afin de déterminer le coût de production du DME, il est nécessaire de connaître ces valeurs: 1) capital fixe (FCI), 2) coût des matières premières, 3) coût des utilités, 4) coût de traitement de déchet et 5) coût de la main d'œuvre (C_{OL}).

6.1.1 *Charges d'investissements*

Les coûts de charges d'investissements sont déterminés par la technique Module Costing [5]. Cette technique détermine les coûts directs et indirects à partir de produite du coût de l'équipement et du facteur bare module. Le facteur bare module s'exprime est en fonction du type d'équipement, de la pression opératoire et du matériel de construction.

Le coût des équipements principaux est déterminé par le logiciel CAPCOST®. L'indice CEPCI Jan 2011 [2] est utilisé pour mettre à jour de coûts des équipements. Les coûts des équipements principaux sont présentés en détail dans l'Annexe A.

Tableau 6-2 : Eléments des charges d'investissement

Elément de coût	Facteur	Coût (M€)
Coûts directs et indirects (C_B)		28,17
- Principaux équipements		5,57
- Montage et d'installation (main d'œuvre + matériaux)		
- Instruments de contrôle		22,60
- Ingénierie et direction		
- Fret, assurance		
- Frais liés à la construction		
Contingence	$0,15C_B$	4,23
Honoraires d'entrepreneurs	$0,03C_B$	0,85
Installations auxiliaires		8,16
- Bâtiment des auxiliaires		
- Dépenses de viabilisation du site		8,16
- Stockage de matières premières et produits		
- Utilités hors-site		
Capital fixe (FCI)		41,41
Frais d'achat du terrain		1,00
Fonds de roulement	$0,2FCI$	8,28
Coût d'investissements de capital		50,69

6.1.2 *Charges variables*

Les principales contributions aux charges variables sont l'achat des matières premières (des produits chimiques et des catalyseurs), des utilités hors sites et le coût du traitement des déchets. L'ensemble des éléments du coût de production est présenté dans le tableau 6-3. L'électricité représente 98 % du coût total des utilités

Tableau 6-3 : Eléments des coûts variables

Paramètre	Consommation annuel		Coût (€/unité)	Coût total (M€/an)
	Unité	Valeur		
Coût de matières premières				1,41
- MEA make-up	t/an	296,1	1,0 €/kg	0,31
- Inhibiteur			0,2*coût MEA	0,06
- Charbon actif	t/an	12,6	1,5 €/kg	0,02
- Catalyseur RWGS*	t	64	118 €/kg	0,75
- Catalyseur Méthanol*	t	18	46 €/kg	0,27
- Catalyseur DME*	kg	107	10 €/kg	0,001
Coût des utilities (hors sites)				10,42
- Électricité	GWh/an	146,1	69,7 €/MWh	10,18
- Eau refroidissement (303 K)	kt/an	18944,0	12 €/kt	0,23
- Eau refroidissement (283 K)	kt/an	77,2	15 €/kt	0,01
Coût de traitement de déchet				0,004
- Traitement des eaux usées	kt/an	97,1	4,6 €/kt	0,004

*Les durées de vie des catalyseurs RWGS, méthanol et DME sont 10 ans, 3 ans et 1 an respectivement.

6.1.3 *Le coût de production DME*

Le coût de production du DME comporte des dépenses d'exploitation et des charges fixes de capital. Les paramètres pour estimer le coût de production sont résumés dans le tableau 6-4.

Tableau 6-4 : Eléments des coûts d'exploitation pour produire le diméthyl éther

Elément de coût	Facteur	Coût (M€/an)
Dépenses d'exploitation directe		16,64
- Matières premières		1,41
- Utilities (hors sites)		10,42
- Traitement de déchet		0,004
- Main d'œuvre directe (C_{OL})		0,81
- Maîtrise	$0,18C_{OL}$	0,15
- Frais d'entretien	$0,06FCI$	2,49
- Operating supplies	$0,009FCI$	0,37
- Frais de laboratoire	$0,15C_{OL}$	0,12
- Royalties	$0,03COM$	0,88
Charge fixes de capital		7,53
- Amortissements	$0,1FCI$	4,14
- Assurance	$0,032FCI$	1,33
- Autres coûts	$0,708C_{OL}+0,036FCI$	2,06
Frais généraux		5,22
- Administration et direction	$0,177C_{OL}+0,009FCI$	0,52
- Coûts commerciaux et logistiques	$0,11COM$	3,23
- Recherche et développement	$0,05COM$	1,47
Coût de production (COM)		29,39
Coût de production sans amortissement		25,25
Coût de production de l'hydrogène		69,71
Coût d'exploitation total		94,96

Le coût de production du DME est déterminé par le calcul du coût de production en prenant en compte le taux d'actualisation par le logiciel CAPCOST[®]. Les paramètres pour calculer le coût actualisé de production du DME sont montrés dans le tableau 6-5. Le calcul donne le coût actualisé de production du DME, hors la production de l'hydrogène, de 0,40 €/kg produit DME. Le coût total de production du DME est de 1,32 €/kg produit DME.

Tableau 6-5 : Paramètres pour l'évaluation économique

Paramètre Economique	Unité	Valeur
Durée de construction	an	2
Durée de vie du projet (après démarrage)	an	30
Durée de vie des équipements	an	10
Distribution de paiement du coût investissement		
Fin de l'an 1	%	60
Fin de l'an 2	%	40
Taux d'actualisation	%	8
Valeur résiduelle	M€	0

6.2 Analyse de sensibilité

Le coût de production du DME est 1,32 €/kg DME. Le coût de production d'hydrogène par l'électrolyse représente 69 % du coût de DME et le coût d'électricité dans le procédé hors l'unité électrolyse représente 10 % du coût de DME. Il faut noter que le coût d'électricité pour l'unité électrolyse, qui fonctionne en mode discontinu, est obtenu sur le marché spot qui varie au cours du temps afin de bénéficier des prix de l'électricité les moins cher, par contre le coût d'électricité pour la partie de transformation chimique (capture du CO₂, hydrogénation du CO₂ et synthèse de DME), qui fonctionne en continu, est supposé un coût fixe par contrat avec un fournisseur électricité.

La sensibilité du coût de production du DME au coût de production d'hydrogène au coût fixe d'électricité est présentée dans le Tableau 6.6.

Tableau 6-6 : Sensibilité des prix d'électricité et d'hydrogène sur le coût du DME

Prix de l'hydrogène	Prix d'électricité		
	34,8 €/MWh (-50%)	69,7 €/MWh	104,6 €/MWh (+50%)
2,62 €/kgH ₂ (-20%)	1,07	1,13	1,20
3,27 €/kgH ₂	1,25	1,32	1,38
3,92 €/kgH ₂ (+20%)	1,43	1,50	1,56

6.3 Etude de la rentabilité du projet

La rentabilité de la production du DME est déterminée par deux critères économiques :

- le temps de récupération avec actualisation (DPBP) ; 8% de taux d'actualisation,
- le rapport des valeurs actuelles (PVR), qui est défini par l'équation (6.2).

$$PVR = \sum \text{cash-flow positifs} / \sum \text{cash-flow négatifs}. \quad (6.2)$$

Un projet est dit très profitable lorsque le DPBP est moins de 3 ans. Le projet est profitable lorsque le PVR est supérieur à l'unité et le projet n'est pas profitable lorsque le PVR est inférieur à l'unité. Nous avons étudié la rentabilité du procédé CO₂ to DME dans les cas soit de la vente de DME seul soit avec l'oxygène haute pureté (à plus de 99 % en poids) produite.

Tableau 6-7 : Rentabilité de différents scénarios

Prix DME (€/kg)	Prix eq. 1 litre du gazole (€/l)	Prix de vente d'oxygène		
		0 €/kg	0,05 €/kg	0,10 €/kg
1,15	1,39	PVR : 0 DPBP : -	PVR : 0 DPBP : -	PVR : 1,5 DPBP : 8,3 ans
1,20	1,45	PVR : 0 DPBP : -	PVR : 0 DPBP : -	PVR : 2,2 DPBP : 5,2 ans
1,25	1,51	PVR : 0 DPBP : -	PVR : 1,4 DPBP : 9,0 ans	PVR : 2,8 DPBP : 3,8 ans
1,30	1,57	PVR : 0 DPBP : -	PVR : 2,1 DPBP : 5,5 ans	PVR : 3,6 DPBP : 3,0 ans
1,35	1,63	PVR : 1,4 DPBP : 9,8 ans	PVR : 2,8 DPBP : 4,0 ans	PVR : 4,2 DPBP : 2,5 ans
1,40	1,69	PVR : 2,0 DPBP : 5,8 ans	PVR : 3,5 DPBP : 3,1 ans	PVR : 4,9 DPBP : 2,1 ans
1,45	1,75	PVR : 2,7 DPBP : 4,0 ans	PVR : 4,1 DPBP : 2,6 ans	PVR : 5,6 DPBP : 1,9 an
1,50	1,81	PVR : 3,4 DPBP : 3,2 ans	PVR : 4,8 DPBP : 2,2 ans	PVR : 6,3 DPBP : 1,6 an
1,55	1,87	PVR : 4,1 DPBP : 2,6 ans	PVR : 5,5 DPBP : 1,9 an	PVR : 6,9 DPBP : 1,5 an

Comme le DME est envisagé comme un substituant du gazole et que son rendement moteur est équivalent, le prix de vente de DME peut être calculé en se basant sur la même quantité d'énergie récupérée de la combustion d'un litre du gazole. Le prix DME équivalent d'un litre du gazole est calculé par l'équation (6.3).

$$\text{Prix équiv. du gazole (€/l)} = \frac{\text{Prix DME (€/kg)}}{\text{PCS du DME}} \times \text{Densité gazole} \times \text{PCS du gazole} . \quad (6.3)$$

6.4 Conclusion

Le coût total de production du DME est de 1,32 €/kg produit et 70% de son coût vient de la production d'hydrogène.

Sur les bases de ce chiffrage simplifié, il est possible de tirer les enseignements suivants : Le DME comme type de carburant de synthèse ne semble pas compétitif dans le contexte économique actuel avec des carburants issus de pétrole importé détaxé. Par contre, le coût de revient d'un tel carburant est très proche voire inférieur aux prix actuels toute taxe des carburants à la pompe, ce qui peut permettre à ce type de procédé de devenir compétitif dans le futur. Trois principaux facteurs sont susceptibles d'influer sur le développement à grande échelle de ce procédé :

- L'évolution de la législation sur les produits carbonés et sur les hydrocarbures.
- La possibilité de vendre massivement l'oxygène co-produit dans l'industrie (avec le développement de procédés industriels d'oxy-combustion notamment).
- Une volonté politique d'indépendance nationale sur les carburants pour les transports. Produire un tel carburant de synthèse n'augmentera pas les prix à la pompe coté consommateur mais diminue les recettes immédiates de l'état ; d'un autre coté un tel carburant diminue la facture énergétique de la France et permet d'assurer la continuité économique d'industries en passe d'être massivement délocalisées telles que les cimenteries et les aciéries.

Références bibliographiques

- [1] US Department of Energy. SNOXTM Flue Gas Cleaning Demonstration Project: A DOE Assessment. Morgantown (WV) and Pittsburgh (PA): National Energy Technology Laboratory. US Department of Energy; 2000 Jun. DOE/NETL-2000/1125.
- [2] Chemical Engineering. Economic Indicators. 2011. www.che.com [consultée en janvier 2012].
- [3] Mansilla C, Dautrement S, Shoai Tehrani B, Cotin G, Avril S, Burkhalter E. Reducing the hydrogen production coût by operating alkaline electrolysis as a discontinuous process in the French market context. Int J Hydrogen Energ. 2011;36(11):6407-13.
- [4] Stocker J, Whysall M, Miller G. 30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification. UOP LLC.1998.
- [5] Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process. Second Edition. Prentice Hall. 2003.

Conclusion Générale et Perspectives

Les présents travaux orientés vers la valorisation du CO_2 avaient deux objectifs : d'une part d'améliorer la sélectivité et la stabilité d'un catalyseur à base de fer pour valoriser le CO_2 par la réaction de RWGS à température modérée et d'autre part d'étudier la faisabilité d'un procédé de fabrication d'un carburant synthétique, le diméthyl éther (DME), incluant une étape de RWGS, en récupérant le CO_2 de fumées industrielles et en utilisant l'énergie nucléaire dans le contexte français.

La désactivation des catalyseurs à base de fer dans la réaction de RWGS est principalement associée à la formation d'un dépôt de carbone, ce que les analyses par spectrométrie RAMAN ont mis en évidence au cours de la réaction à $T > 723 \text{ K}$.

L'approche de la réaction de RWGS par modélisation micro-cinétique a montré que l'argent a le potentiel de minimiser la formation du carbone sur la surface d'un catalyseur à base de fer au cours de la réaction de RWGS. Cette conclusion a été confirmée, dans la gamme de température entre 723 et 773 K et pour un rapport H_2/CO égal à 3, par les données expérimentales qui ont montré que des catalyseurs Fe/Ce/Ag ont effectivement une meilleure stabilité par rapport à un catalyseur commercial Fe/Cu/Cr. Les résultats ont mis en évidence l'impact de la fraction d'argent sur le temps nécessaire pour atteindre l'activité maximale au cours de la réaction de RWGS. La stabilité du catalyseur à base de fer au cours de la réaction de RWGS augmente lorsque la fraction métallique de l'argent augmente. Cependant, cette tendance reste à confirmer par des essais supplémentaires en particulier sur des plus longues durées d'utilisation.

La simulation d'un procédé intégré de fabrication du diméthyl éther à partir de fumées d'une cimenterie a montré une efficacité énergétique du procédé de 52% et un potentiel d'une réduction des émissions du CO_2 de la cimenterie de 88%.

L'évaluation économique simplifiée indique un coût de production actuel du DME proche de 1,32 €/kg sur les bases des hypothèses fournies par CEA/Itésé, hors valorisation de l'oxygène co-produit. Environ 70% du coût de production et 85% du coût énergétique du DME vient de la production d'hydrogène.

Les perspectives de ce travail sont de deux ordres: le développement du procédé global et le développement du catalyseur pour la réaction de RWGS.

➤ Le développement du catalyseur :

Le développement d'un catalyseur de RWGS doit inclure l'étude de sa stabilité ce qui impose des durées expérimentations longues qui ralentissent l'obtention des résultats. Ceci explique que la synthèse des catalyseurs n'a été que brièvement abordée dans ce travail. La méthode de précipitation et la méthode de calcination restent à optimiser. Le passage à d'autres méthodes de fabrication peut permettre l'obtention de catalyseurs de meilleure homogénéité et surtout d'échelle nanométrique, ce qui permettrait de diminuer le coût final du catalyseur.

- L'étude des mécanismes de formation des espèces carbonées (graphite, Fe_3C) à la surface et à l'intérieur du catalyseur doit être approfondie pour mieux comprendre le vieillissement du catalyseur et proposer des solutions alternatives.

➤ Les perspectives du développement du procédé :

- La conception du réacteur de RWGS prenant en compte les transferts gaz-solide n'a pas été abordée jusqu'ici.
- Enfin une optimisation énergétique et technico-économique du système global reste à faire, le schéma présenté dans cette thèse étant volontairement contraint par les spécifications des briques industrielles existantes utilisées dans le remontage procédé. par exemple en essayant de coupler un réacteur de RWGS à un réacteur de synthèse directe de DME.

ANNEXE

Annexe A. Etalonnage de chromatogramme

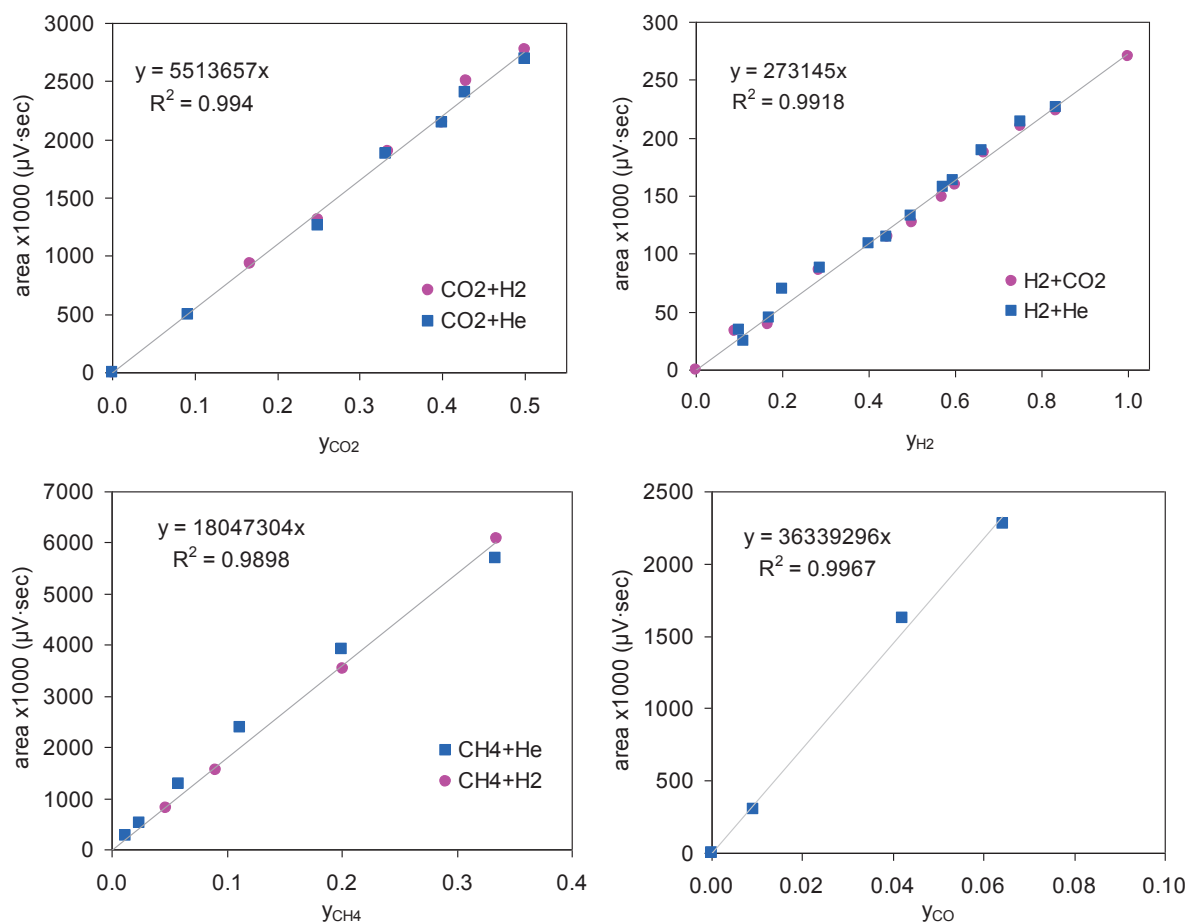


Figure A-1 : Corrélations entre les signaux mesurés par les chromatographes et les pressions partielles de CO₂ (en haut à gauche), H₂ (en haut à droite), CH₄ (en bas à gauche) and CO (en bas à droite)

Annexe B. Coût d'investissement

Tableau B-1 : Cout d'achat des équipements

Unité	Equipment	Item	Coût d'achat (1000 euros)
Unité de capture du CO ₂			
	Compresseur	C-101	13,7
		C-102	227,5
		C-103	170,2
		C-104	163,2
	Echangeur de chaleur	E-101	279,8
		E-102	134,5
		E-103	121,1
		E-104	41,4
		E-105	7,6
		E-106	6,6
		E-107	6,2
	Pompe	P-101	5,9
		P-102	2,7
	Colonne	T-101	246,6
		T-102	69,5
	Cuve	V-101	107,7
		V-102	32,4
		V-103	13,0
		V-104	8,3
Unité de production de DME			
	Compresseur	C-301	36,5
		C-302	163,8
	Echangeur de chaleur	E-301	842,3
		E-302	835,3
		E-303	98,5
		E-304	30,9
		E-305	10,2
		E-306	4,1
		E-307	29,7
		E-308	11,6
		E-309	3,2
		E-310	13,8
		E-311	12,3
		E-312	42,6
		E-313	24,1
		E-314	8,4
		E-315	20,9
		E-316	3,7
	Pompe	P-301	2,7
		P-302	4,4
		P-303	58,6
	Colonne	T-301	35,6
		T-302	41,4

	Réacteur	R-301	42,9
		R-302	16,6
		R-303	28,1
	Cuve	V-301	21,0
		V-302	26,4
		V-303	22,2
		V-304	5,9
		V-305	25,5
		V-306	36,5
Utilitaire			
Compresseur	C-401	20,4	
	C-402	36,5	
Echangeur de chaleur	H-401	60,0	
	H-402	155,9	
	H-403	119,9	
	H-404	131,9	
	H-405	865,7	
Total			5571